



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Orts- und zeitaufgelöste in situ Raman-Spektroskopie von Li-Ionen-Batterien

Heber, Marcel

(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00013471>

Lizenz:



CC-BY 4.0 International - Creative Commons, Namensnennung

Publikationstyp: Dissertation

Fachbereich: 07 Fachbereich Chemie

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/13471>

Orts- und zeitaufgelöste *in situ* Raman-Spektroskopie von Li-Ionen-Batterien

Spatially and Time Resolved *In Situ* Raman-Spectroscopy of Li-Ion-Batteries

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Marcel Michael Heber aus Darmstadt

Tag der Einreichung: 18. Mai 2020, Tag der Prüfung: 29. Juni 2020

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Darmstadt 2020



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und Physikalische Chemie

Orts- und zeitaufgelöste *in situ* Raman-Spektroskopie von Li-Ionen-Batterien
Spatially and Time Resolved *In Situ* Raman-Spectroscopy of Li-Ion-Batteries

genehmigte Dissertation von Marcel Michael Heber aus Darmstadt

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess
2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Tag der Einreichung: 18. Mai 2020

Tag der Prüfung: 29. Juni 2020

Darmstadt 2020

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

**Orts- und zeitaufgelöste
in situ Raman-Spektroskopie
von Li-Ionen-Batterien**

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Marcel Michael Heber**

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung: 18. Mai 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 2020

Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 18. Mai 2020

(Marcel Michael Heber)

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 18. Mai 2020

(Marcel Michael Heber)



Zusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien werden üblicherweise zur Speicherung elektrischer Energie in tragbaren Geräten verwendet und sind vielversprechende Systeme für die Energiespeicherung in großem Maßstab. Ihre Anwendung ist jedoch noch begrenzt auf Grund von Alterungseffekten der Elektrode und Stabilitätsproblemen. Zur Verbesserung des grundlegenden Verständnisses vom Abbau der Elektroden wird in dieser Arbeit über die Raman-spektroskopische Charakterisierung von LiCoO_2 - und $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)-Komposit-Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien unter Arbeitsbedingungen berichtet.

Ziel der Arbeit ist es durch räumlich- und zeitlich-aufgelöste Experimente unter Arbeitsbedingungen neue Einblicke in die Wirkungsweise und Dynamik von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien zu erhalten, um neue Erkenntnisse über die Ursachen ihrer Ermüdung und Unterschiede im Ladungszustand einzelner Oxidpartikel zu gewinnen.

Als Folge der Zyklierung verändert sich lokal die Zusammensetzung der Komposit-Kathode z.B. durch die Wanderung des Kohlenstoffadditivs. Dadurch verringert sich der elektronische Kontakt einzelner Oxidpartikel zur Matrix. Die Folge ist eine Abnahme der integrierten elektrochemischen Performance. Eine Analyse von Oxid-Einzelpartikeln unter Arbeitsbedingungen zeigt, wie sich Ladungszustand bzw. Dynamik einzelner Partikel voneinander unterscheiden. Neben der heterogenen Zusammensetzung der Komposit-Kathoden kann auch heterogenes Verhalten der Oxidpartikel beobachtet werden. Die elektrochemischen Prozesse verlaufen unterschiedlich an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche. Die Kartierung von der Elektrodenheterogenität unter Arbeitsbedingungen gibt Aufschluss auf das Diffusionsverhalten der Lithium-Ionen im Festkörper, sowie deren De-/Interkalation. Die Analyse der Dynamiken des Elektrolyten verbessern hierbei das Verständnis im Diffusionsverhalten einzelner Oxidpartikel. Das typische Zusammenspiel von Interkalation und Solvation des Aktivmaterials und des Elektrolyten wurde analysiert. Neben temporär inaktiven oder komplett inaktiven Partikeln des Aktivmaterials kann zusätzlich Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialien beobachtet werden. Damit zeigt sich zum Einen, dass der Austausch der Lithium-Ionen nicht auf der gesamten Elektrodenoberfläche stattfindet. Zum Anderen zeigen die Aktivmaterialien heterogenes Interkalationsverhalten während der elektrochemischen Zyklierung. Aktives und inaktives Verhalten unterschiedlicher Oxid-Einzelpartikel erschwert die Identifizierung und Anwendung eines spektroskopischen Indikators für die Bestimmung des Ladezustandes von Kathodenmaterialien.

Zur weiteren Analyse wurden Strategien zur Steigerung der Empfindlichkeit der *in situ/operando* Spektroskopie entwickelt, und zwar auf der methodischen Seite, durch Nutzung von Materialeigenschaften als auch durch Additive.

Hierbei wurde der bisherige Raman-Mikroskop-Aufbau erweitert. Die Möglichkeit einer räumlich-aufgelösten Mehrkanalmessung wurde geschaffen und durch verschiedene Materialien (CeO_2 und Li_2MnO_3) evaluiert.

Des Weiteren wurde das Potential der Raman-Spektroskopie zur räumlich- und zeitlich-aufgelösten Analyse unter Arbeitsbedingungen ausgelotet. Die Grundlagen dafür bietet die resonanzverstärkte *in situ* Raman-Mikroskopie, welche eine Erhöhung der Empfindlichkeit ermöglicht, indem gezielt Resonanz-Effekte ausgenutzt werden. Dazu wurde ein Multi-Wellenlängen-Ansatz verfolgt, um die Analyse von Materialien mit verschiedenen Wellenlängen durchzuführen und den Informationsgehalt zu vergleichen. Durch Wahl der Anregungswellenlänge konnten gezielt Resonanz-Effekte in den Elektrodenmaterialien LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ und NMC gezeigt werden. Es konnte ein Resonanz-Raman-Effekt für die Wellenlängen 385 und 514 nm, ein Präresonanz-Effekt für die Wellenlänge 632 nm und kein Resonanz-Effekt für die Wellenlänge 256,7 nm an LiCoO_2 beobachtet werden. Bisher nicht identifizierte Obertonsignale bei 980, 1070 und 1320 cm^{-1} konnten zugeordnet werden. Durch Raman-Signale der Obertonzuordnung können Fehlordnungen der

Cobalt-Ionen in LiCoO_2 nachgewiesen werden. Die Raman-Verschiebungen von $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ zeigen eine von der Anregungswellenlänge unabhängige Verschiebung durch den Nickelgehalt. Damit kann der Nickelgehalt der Mischoxide mit Hilfe der Raman-Verschiebung bestimmt werden. Die Raman-Spektren des vielversprechenden Elektrodenmaterials NMC zeigen eine Abhängigkeit von der genutzten Anregungswellenlänge. Durch Wahl der Anregungswellenlänge können auf Grund von Resonanz- und Absorptionseffekten verschiedene Facetten des Materials abgefragt werden. Dabei zeigt die Nutzung der Anregungswellenlänge 632 nm den geringsten Einfluss von Resonanz- und Absorptionseffekten. Es gibt einen Hinweis darauf, dass verschiedene Phasen der Einzelkomponenten im Mischoxid vorhanden sind. Die Betrachtung der unterschiedlichen Phasen auch unter Arbeitsbedingungen ist durch Wahl der Anregungswellenlänge möglich. Zuletzt zeigt die Anregungswellenlänge 256,7 nm eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Elektrodenoberfläche und kann dazu genutzt werden, um Syntheserückstände (LiNO_3) und Oberflächenspezies (Li_2CO_3) auf der Oberfläche zu detektieren. Zur verbesserten spektroskopischen Analyse der SEI-Schicht (Festelektrolyt-Grenzfläche) wird SHINERS (shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy), unter Verwendung von Gold-Nanopartikeln, die mit einer dünnen SiO_2 -Schicht (Au@SiO_2) beschichtet sind, verwendet. Es wird ein oberflächenverstärktes Raman-Signal von Li_2CO_3 bei 1090 cm^{-1} während des elektrochemischen Zyklierens intermediär beobachtet. Seine Bildung und Zersetzung unterstreicht die Rolle von Li_2CO_3 als Bestandteil der SEI-Schicht auf LiCoO_2 -Komposit-Kathoden. Die Ergebnisse zeigen das Potential von Raman-Spektroskopie zur Detektion der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt von Lithium-Ionen-Batterien unter Arbeitsbedingungen. Dies ermöglicht es, Beziehungen zwischen elektrochemischer Leistung und strukturellen Veränderungen zu etablieren.

Abstract

Lithium-ion batteries are commonly used for electrical energy storage in portable devices and are promising systems for large-scale energy storage. However, their application is still limited due to electrode degradation and stability issues. To enhance the fundamental understanding of electrode degradation this work reports on the Raman spectroscopic characterization of LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) cathode materials of working Lithium-ion batteries.

The aim of the work is to gain new insights into the dynamics of cathode materials for lithium-ion batteries through spatially and time resolved experiments under working conditions to get new knowledge about the cause of fatigue and difference in the state of charge of individual oxide particles.

As a result of the cycling, the composition of the composite cathode changes locally, e.g. by diffusion of the carbon additive. This reduces the electronic contact of individual oxide particles to the matrix causing a decrease in the integrated electrochemical performance. An analysis of individual oxide particles, under working conditions, shows how the state of charge or the dynamics of individual particles differ from each other. In addition to the heterogeneous composition of the composite cathodes a heterogeneous behaviour of the oxide particles can be observed. The electrochemical processes do not proceed homogeneously at different points of the electrode surface. Mapping electrode heterogeneity under working conditions provides information on the diffusion behavior of lithium ions in the solid and of their de-/intercalation. The analysis of dynamics of the electrolyte improve the understanding of the diffusion behaviour of individual oxide particles. The typical interplay of intercalation and solvation of the active material and the electrolyte is analyzed. In addition to temporarily inactive or inactive particles of the active material, solid-state diffusion in the active materials is observed. On the one hand, this shows that the exchange of lithium ions does not take place on the entire electrode surface. On the other hand, the active materials show heterogeneous intercalation behavior during electrochemical cycling. Active and inactive behaviour of different oxide particles makes it difficult to identify and apply a spectroscopic indicator for determining the state of charge of cathode materials.

For further analysis, strategies to increase the sensitivity of *in situ/operando* spectroscopy have been developed on the methodological side, through the use of material properties as well as by additives.

The Raman microscope setup was extended. The possibility of spatially resolved multi-channel measurement was developed and evaluated by metal oxide materials for Lithium-ion batteries (CeO_2 und Li_2MnO_3).

Furthermore, the potential of Raman spectroscopy for spatially and time resolved analysis under working conditions was explored. The basis for this is provided by resonance-enhanced *in situ* Raman microscopy, which increases the sensitivity by exploiting resonance effects in the material. For this purpose, a multi-wavelength approach was used in order to analyse the materials with different wavelengths and to compare the information content. By selecting the excitation wavelength, resonance effects in the electrode materials, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), can be shown. A resonance Raman effect of LiCoO_2 for the wavelengths 385 and 514 nm, a pre-resonance effect for the wavelength 632 nm and no resonance effect for the wavelength 256,7 nm was observed. Previously unidentified overtone signals at 980, 1070 and 1320 cm^{-1} could be assigned. By Raman signals of the overtone assignment, misorders of the cobalt ions in LiCoO_2 can be detected. The Raman shift of $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ shows a linear change with the nickel content that is independent of the excitation wavelength. Thus, the nickel content of the oxides can be determined. The promising electrode material NMC shows a Raman spectrum depending on the used excitation wavelength. By selecting the excitation wavelength, due to resonance and absorption effects, different phases of the material are probed. The use of

the excitation wavelength 632 nm has the least impact of resonance and absorption effects. There is an indication that different phases of the single components are present in the NMC. The analysis of the different phases under working conditions is possible by selecting the excitation wavelength. Last, the excitation wavelength 256,7 nm shows a high sensitivity to the electrode surface and can be used to detect synthesis residues (LiNO_3) and surface species (Li_2CO_3). To facilitate the spectroscopic analysis of the SEI (solid electrolyte interface) SHINERS (shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy) is applied by using Au nanoparticles coated with a thin SiO_2 layer (Au@SiO_2). A surface-enhanced Raman signal of Li_2CO_3 at 1090 cm^{-1} was observed during electrochemical cycling as an intermediate. Its formation/decomposition highlights the role of Li_2CO_3 as a component of the SEI on LiCoO_2 composite cathodes. The results demonstrate the potential of Raman spectroscopy to monitor electrode/electrolyte interfaces of lithium-ion batteries under working conditions thus allowing relations between electrochemical performance and structural changes to be established.



Publikationen

***In situ* Raman and UV-Vis spectroscopic analysis of lithium-ion batteries.**

M. Heber, C. Schilling, T. Gross, C. Hess, MRS Proceedings, 2015, 1773, 33-40.

Monitoring SEI components in Li-ion batteries under working conditions: A surface enhanced Raman spectroscopic study on LiCoO₂ composite cathodes.

M. Heber, C. Hess, Journal of Power Sources, 2020, eingereicht.

Vorträge

Monitoring SEI components on cathode material: An in situ surface enhanced Raman study on Li-ion batteries.

M. Heber, C. Hess, 118. Bunsentagung, Jena, Deutschland, 2019.



Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen Leuten, die auf die ein oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu nächst gilt ein besonderer Dank Prof. Dr. Christian Hess für die Möglichkeit dieses Thema bearbeiten zu dürfen. Danke für die zahlreichen Diskussionen, die gute Betreuung und für das Vertrauen und Verständnis. Ein weiterer Dank gilt Claudia Jochem, die sich stets Zeit für alle meine Fragen genommen hat und immer ein offenes Ohr hat. Weiterhin möchte ich Karl Kopp für das Vermessen meiner Proben mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Philip Ruff für das Beschichten meiner Proben mittels Atomlagenabscheidung danken. Philipp Waleska und Simone Rogg möchte ich für die UV-Raman-Messungen danken. Ebenfalls möchte ich meinen Arbeitskollegen Ann-Kathrin Elger, Christian Schilling, Sebastian Berka, Marc Ziemba, Jun Shen, Anastasia Filtschew, Leon Schumacher und Jakob Weyel für die unterstützenden Hilfestellungen und die positive Arbeitsatmosphäre, danken. Weiterhin möchte ich meinen ehemaligen Praktikanten Julian Ilgen, Oleksandr Yampolsky, Lena Gockel, Sebastian Wöllner, Tianli Zhong, Dominique Lump, Justin Krampe, Maurice Knebl und Deborah Schmitt für die tatkräftige Mitarbeit danken. Prof. Dr. Barbara Albert und vor allem Dr. Kathrin Hofmann danke ich für die XRD-Messungen, sowie die Auswertung der Daten. Außerdem danke ich Dr. Stefan Lauterbach von der Gruppe von Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe für die Durchführung der TEM-Messungen. Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie für die Unterstützung, Aufmunterung und Geduld bedanken. Ohne diese Unterstützung wäre diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Lithium-Ionen-Batterien	3
2.1.1	Kathodenmaterialien	5
2.1.2	Elektrolyte	8
2.2	Raman-Spektroskopie	9
2.2.1	Resonanz-Raman-Effekt	10
2.2.2	Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)	10
2.3	Cyclovoltammetrie (CV)	12
3	Experimentalteil	15
3.1	Probenpräparation	15
3.1.1	Kathodenmaterialien	15
3.1.2	Komposit-Kathoden	17
3.1.3	Synthese der Gold-Nanopartikel	17
3.1.4	Beschichtung der Gold-Nanopartikel (Au@SiO ₂)	18
3.1.5	Charakterisierung der Au@SiO ₂ -Nanopartikel	18
3.2	Raman-Spektroskopie	18
3.2.1	Vis-Raman	18
3.2.2	Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)	20
3.2.3	UV-Raman	20
3.3	Elektrochemie	21
3.3.1	Zellentwicklung	23
3.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	25
3.5	UV-Vis-Spektroskopie	25
3.6	Röntgendiffraktometrie (XRD)	25
3.7	Atomlagenabscheidung (ALD)	25
3.8	IR-Spektroskopie	26
4	Raman-Mikroskopie	27
4.1	Abtastung einer Probenfläche (<i>Raman Mapping</i>)	27
4.2	Imaging-Raman-Mikroskopie / Mehrkanal-Raman-Mikroskopie	31
4.2.1	Mehrkanal-Raman-Aufbau	31
4.2.2	Einkopplung in das Faserbündel	32
4.2.3	Kopplung mit dem Spektrometer	33
4.2.4	Dimensionierung des Faserbündels	34
4.2.5	Ansteuerung und Auslesung der CCD-Kamera	36
4.2.6	Kalibrierung	37
4.2.7	Anwendung an Metalloxid-Materialien für Lithium-Ionen-Batterien (CeO ₂ und Li ₂ MnO ₃)	38
4.2.8	Beurteilung des Aufbaus	41
4.3	Schlussfolgerung	43
5	Multi-Wellenlängen Raman-Spektroskopie	44
5.1	Studie von Kathodenmaterialien	44
5.1.1	LiCoO ₂	44
5.1.2	LiNi _y Co _{1-y} O ₂	47
5.1.3	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ (NMC)	51
5.2	Detektion von Oberflächenspezies mit UV-Raman-Spektroskopie	53

5.3	Schlussfolgerung	55
6	<i>In situ/operando</i> Raman-Spektroskopie	56
6.1	Interkalation der Lithium-Ionen-Batterie unter Arbeitsbedingungen	56
6.1.1	LiCoO ₂ -Komposit-Kathode	56
6.1.2	NMC-Komposit-Kathode	61
6.1.3	Dynamik des Elektrolyten unter Arbeitsbedingungen	65
6.1.4	Korrelation zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt unter Arbeitsbedingungen	69
6.2	Schlussfolgerung	70
7	Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)	72
7.1	Au@SiO ₂ -Nanopartikel	73
7.2	Charakterisierung der Au@SiO ₂ -Nanopartikel	75
7.2.1	Synthese der Gold-Nanopartikel	75
7.2.2	Beschichtung der Gold-Nanopartikel (Au@SiO ₂)	79
7.2.3	Vergleich der Schichtdickenbestimmung mittels TEM und UV-Vis-Spektroskopie . . .	83
7.2.4	Kinetische Aktivität und Verstärkungseffekt	85
7.3	Auswirkung der Au- und Au@SiO ₂ -Nanopartikel auf die Messmethoden	88
7.3.1	Cyclovoltammetrie (CV)	88
7.3.2	Raman-Spektroskopie	91
7.4	Anwendung von SHINERS in Lithium-Ionen-Batterien	93
7.5	Schlussfolgerung	97
8	Schlussfolgerung	99
9	Ausblick	101
	Anhang	i
	Literaturverzeichnis	x
	Lebenslauf	xviii

1 Einleitung und Motivation

Der Wunsch nach einer ständigen und mobilen Verfügbarkeit von elektrischer Energie sowie eine flexible Versorgung, auch durch die fortschreitende Umstellung der Bereitstellung elektrischer Energie von fossilen auf erneuerbare Energiequellen, lassen Speichertechnologien für elektrische Energie eine Schlüsselrolle zukommen. In Bezug auf die Speicherung elektrischer Energie kommt Batterien mit hohen Speicherkapazitäten beziehungsweise Energiedichten eine besondere Rolle zu. Als Anforderungen für eine effiziente Speicherung sind neben einer hohen Energiedichte weitere Kenngrößen wie Reversibilität der Lade- und Entladevorgänge, Langzeitstabilität oder Sicherheitsaspekte von großer Bedeutung [SCR2010, HAU2015]. In Lithium-Ionen-Batterien bestehen die Kathoden aus lithiumreichen Oxidmaterialien. Sie nehmen hierbei wegen ihrer hohen reversiblen Kapazität eine vielversprechende Rolle ein, womit sich das in der letzten Dekade stark gestiegene Interesse erklären lässt. Lithium-Ionen-Batterien dieser Bauart bestehen aus den Hauptkomponenten Aktivmassen, Elektrolyt, Separatoren sowie Stromsammlern, wobei als Aktivmassen in der ersten von SONY vorgestellten Lithium-Ionen-Batterie Verbindungen verwendet werden, welche Lithium-Ionen reversibel in ihr Wirtsgitter ein- und auslagern können. Die Anode bestand hierbei aus Graphit mit eingelagerten Lithium-Ionen (Li_xC_6) und als Kathode diente LiCoO_2 . Der Lade- und Entlademechanismus von Lithium-Ionen-Batterien wird wegen des reversiblen Austauschs von Lithium in Graphit und einem oxidischen Kathodenmaterial, welches häufig mit der allgemeinen Form Li_xMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) bezeichnet wird, als Interkalationsmechanismus bezeichnet. Weiterentwicklungen in Bezug auf das verwendete Kathodenmaterial betrafen insbesondere die Substitution des teuren Cobalts durch Nickel und Mangan mit dem Ziel der Kosteneinsparung und einer gleichzeitigen Steigerung der reversiblen Kapazität. Im Idealfall werden die Performance-Parameter einer Batterie, wie Spannung, Kapazität oder Stromdichte, nur durch die Thermodynamik der verwendeten Materialien bestimmt. In realen Batteriesystemen spielen allerdings auch kinetische Faktoren, welche insbesondere durch Grenzflächen-Effekte dominiert werden, eine Rolle. Diese Effekte unterliegen durch Neben- und Zersetzungsreaktionen einer permanenten Veränderung. Problematisch ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass die ablaufenden Mechanismen beim Laden und Entladen sowie die parallel dazu auftretenden Zersetzungsreaktionen nach wie vor nicht im Detail aufgeklärt sind, wobei das Hauptaugenmerk der Untersuchungen dazu auf dem Kathodenmaterial liegt [SCR2010, HAU2015, HY2014]. Für ein rationales Design der Materialien und zur Verbesserung bestehender Batteriesysteme sind jedoch derartige Kenntnisse unerlässlich, welche nicht nur die Charakterisierung der Materialien vor der Verwendung, sondern auch die *in situ* Charakterisierung, also während dem Lade- oder Entladevorgang, beinhalten [GROS2014]. Insbesondere die *in situ* Analyse mittels Raman-Spektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie oder Röntgendiffraktometrie liefern wertvolle Informationen über die verwendeten Elektrodenmaterialien [HAU2015]. Dazu gehören die Identifikation von Phasenzusammensetzung und -umwandlungen und Reaktionen sowohl an den Oberflächen als auch in der Bulk-Phase mit und ohne Ortsauflösung. Dabei zeigt sich, dass besonders die Raman-Spektroskopie einen guten Einblick in die Oberflächenschicht der Elektrode mit einer Ortsauflösung im μm -Bereich ermöglicht [BAD2008]. Mit Raman-Mikroskopie können auch einzelne Partikel der Elektrode untersucht werden [GROS2014].

Ziel der Arbeit ist es durch räumlich und zeitlich-aufgelöste Experimente unter Arbeitsbedingungen neue Einblicke in die Wirkungsweise und Dynamik von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien zu erhalten, um neue Erkenntnisse über die Ursachen ihrer Ermüdung und Unterschiede im Ladungszustand einzelner Oxidpartikel zu gewinnen. Dafür sollen Strategien zur Empfindlichkeitssteigerung der *in situ/operando* Spektroskopie entwickelt werden, diese werden auf der methodischen Seite, durch Nutzung von Materialeigenschaften als auch durch Nutzung von Additiven entwickelt.

Hierbei wird der bisherige Raman-Mikroskop-Aufbau erweitert. Die Möglichkeit einer räumlich-aufgelösten Mehrkanalmessung wird geschaffen und durch verschiedene Materialien bewertet. Des Weiteren kann das Potential der Raman-Spektroskopie zur räumlich-aufgelösten Analyse unter Arbeitsbedingungen weiter ausgeschöpft werden. Die Grundlagen dafür bietet die Resonanz-Raman-Spektroskopie, welche eine Erhöhung der Empfindlichkeit ermöglicht, indem gezielt Resonanz-Effekte ausgenutzt werden. Dazu wird ein Multi-Wellenlängen-Ansatz verfolgt um die Analyse von Materialien mit verschiedenen Wellenlängen durchzuführen und den Informationsgehalt zu vergleichen. Auch kann oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS, Surface-Enhanced Raman-Spektroskopie) angewandt und ausgelotet werden. Dazu wird die Methode der durch isolierte Nanopartikel verstärkenden Raman Spektroskopie, kurz SHINERS (Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy), von der Synthese der Nanopartikel bis zur spektroskopischen Anwendung an Lithium-Ionen-Batterien zur sensitiveren Erforschung der Grenzflächeneigenschaften in Lithium-Ionen-Batterien etabliert. Dies schafft Grundlage für zukünftige *in situ/operando* Raman-Mikroskopie-Experimente an binären und ternären Kathodenmaterialien auf Basis von Schichtoxiden, welche trotz ihrer Relevanz bisher noch nicht im Detail hinsichtlich ihrer Dynamik untersucht wurden.

2 Theoretische Grundlagen

Batterien sind Energiequellen für tragbare elektronische Geräte. Generell bestehen diese aus zwei Elektroden, der Kathode und der Anode, und einem Elektrolyten. Kathode und Anode werden dabei durch einen Ionen-durchlässigen jedoch nichtleitenden Separator getrennt. Die Potentialdifferenz der beiden Elektroden führt bei geschlossenem Stromkreis zur spontanen Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie und zu einem Elektronenfluss durch einen Stromleiter und einem ausgleichenden Kationenfluss über den Elektrolyten. Bei einer sekundären (wiederaufladbaren) Batterie kann der Prozess durch Anlegen eines elektrischen Stromes umgekehrt werden. Dabei zeichnen sich der Einsatz von Alkalimetallen durch ihr geringes Molekulargewicht und ihre hohe elektrochemische Kapazität aus: 3860 Ah/kg für Lithium und 1170 Ah/kg für Natrium [PAL2009]. Ein Nachteil von Alkalimetallen ist hingegen die Instabilität in Wasser. Daher können bei der Verwendung von Alkalimetallen keine wässrigen Elektrolyten eingesetzt werden. Batterien auf der Basis von Magnesium sind eine weitere Möglichkeit. Zudem ist dieses Erdalkalimetall preiswert. Die dünnen Elektroden dieses Leichtmetalls sind sehr brüchig. Eine bessere Stabilität konnte durch eine Magnesium-Legierung mit Aluminium und Zink erreicht werden. Im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien sind sie deutlich günstiger, können jedoch bezüglich deren Gewicht und Leistung nicht konkurrieren [CHU2003]. Der weltweit konstant steigende Bedarf an Energie führt, mit dem Bewusstsein der beschränkten Verfügbarkeit von fossilen Brennstoffen, zu verstärkten Aktivitäten auf dem Feld der erneuerbaren Energien, zu denen insbesondere Wasserkraft, Sonnenenergie, Windkraft, Erdwärme und Biomasse gehören. Eine Voraussetzung für den Erfolg dieser Energiequellen, im Besonderen der Elektrizität liefernden, ist die verlässliche Speicherung der gewonnenen Energie. Eine Schlüsselrolle spielt hier sicherlich die elektrochemische Speicherung v.a. in Form von sekundären (wiederaufladbaren) Batterien.

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Die Lithium-Ionen-Batterie ist prinzipiell wie eine Galvanische Zelle aufgebaut. Sie ist eines der gebräuchlichsten Beispiele für sekundäre Batterien. Sie kommt in vielen portablen elektronischen Geräten zum Einsatz und zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte aus. Außerdem unterliegt sie keinem Memory-Effekt wie z.B. NiCd-Akkus. Hauptkomponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sind die Aktivmassen, Elektrolyt, Separator und Stromsampler, welche zusammen in einem Gehäuse angeordnet werden. Dabei läuft per Definition die Reduktion an der Kathode und die Oxidation an der Anode ab. Da bei der Anode die Reaktion bei einem negativen Potential stattfindet, wird diese Elektrode auch als Negative bezeichnet, wohingegen dann die Kathode als Positive bezeichnet wird. Da die Negative beim Laden die Kathode und beim Entladen die Anode darstellt, allerdings an der Negativen immer die Reaktion bei niedrigerem Potential im Vergleich zur Positiven abläuft, hat sich die Bezeichnung Negative und Positive für sekundäre Batterien etabliert. Die Aktivmassen sind Verbindungen in die Lithium reversibel ein- und ausgelagert werden kann. Daher werden Lithium-Ionen-Batterien auch als Interkalationsbatterien bezeichnet. Der Vorteil solcher Interkalationsbatterien gegenüber anderen Systemen wie Blei-, NiCd- oder NiMH-Akkus liegt vor allem in der hohen Arbeitsspannung und Kapazität sowie der daraus resultierenden hohen spezifischen und volumetrischen Energiedichte [ENS2006]. Die Interkalationsreaktion bewirkt, je nach Materialsystem, in den Aktivmassen reversible als auch irreversible strukturelle Änderungen, sowie Änderungen der elektronischen Struktur. Für wiederaufladbare Batterien wird nur der reversible Bereich der Ein- und Auslagerung genutzt. Die Anode besteht bei der Lithium-Ionen-Batterie meist aus Graphit. Das Elektrodenmaterial der Kathode besteht aus einem Lithium-Mischoxid. In dieser Arbeit wird unter anderem LiCoO_2 verwendet. Fließt ein Strom werden

Lithium-Ionen aus den jeweiligen Materialien ein und ausgebaut. Dieser Ein- und Ausbau von Ionen wird auch als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet. Werden nun die Lithium-Ionen in einer Reduktionsreaktion an der Kathode in das Elektrodenmaterial eingebaut, lässt sich für den Entladevorgang folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



Der Ausbau bzw. die Deinterkalation der Lithium-Ionen an der Graphit-Anode lässt sich ebenfalls mit Hilfe einer Reaktionsgleichung beschreiben:



Mit Hilfe der Reduktions- und der Oxidationsreaktion lässt sich die gesamte RedOx-Reaktion für die Entladung des Akkus aufstellen:



Es sei angemerkt, dass in der Lithium-Ionen-Batterie das Lithium-Ion nicht reduziert und oxidiert wird. Es gleicht nur die Ladung aus, die durch die Reduktion und Oxidation der Aktivmaterialien wie Cobaltoxid und Graphit entsteht. Das bedeutet gleichzeitig, dass der Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen eine entscheidende Größe darstellt. Die entsprechenden Vorgänge sind in Abbildung 1 gezeigt.

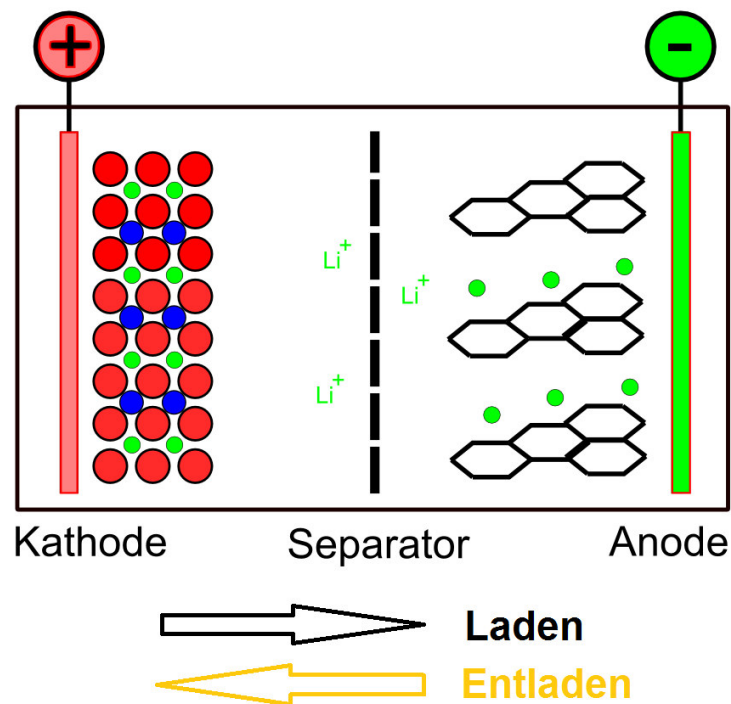


Abbildung 1: Inter- und Deinterkalation der Lithium-Ionen-Batterie mit LiCoO_2 (Kathode) und Graphit (Anode). Sauerstoff (Rot), Lithium (Grün), Cobalt (Blau), Graphit (Schwarz). Details siehe Text.

Aufbau

Das Aktivmaterial der negativen Elektrode (Anode) besteht meist aus Kohlenstoff und die positive Elektrode (Kathode) oft aus einem Lithium-Übergangsmetalloxid wie z.B. LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 . Als Elektrolyt wird häufig ein in aprotischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, oder Dimethylcarbonat gelöstes Lithiumsalz (z.B. LiPF_6) verwendet [NIK2007]. Der Separator besteht häufig aus einem dünnen PE/PP-Film (Polyethylen/Polypropylen) [ARO2004]. Die beiden Aktivmassen, in Abbildung 1, Li_xC_6 (negative Masse) und Li_xMO_2 (positive Masse, M ist ein 3d-Übergangsmetall), befinden sich in Kontakt mit dem Elektrolyten und sind durch den Separator voneinander getrennt.

Funktionsweise

Zum Laden der Batterie werden durch Anlegen einer äußeren Spannung Lithium-Ionen aus der positiven Aktivmasse (Kathode) ausgelagert. Sie gehen in den Elektrolyten über und wandern als Li^+ solvatisiert zur negativen Aktivmasse (Anode). Dort diffundieren sie in das Innere des Wirtsgitters, wo sie eingelagert werden. Die positiven Ladungen der Lithium-Ionen werden durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen, die über den äußeren Stromkreis fließen, in den Aktivmassen ausgeglichen. Dort bewirken sie eine Reduktion bzw. Oxidation des Wirtsgitters. Die Triebkraft für die Interkalationsreaktion, aus der sich die Batteriespannung ergibt, ist die Differenz des chemischen Potentials des Lithiums in den beiden Aktivmassen.

Eigenschaften

Eine herkömmliche Lithium-Ionen-Batterie liefert eine Nennspannung von 3,6 V. Das ist ca. dreimal so hoch wie die eines NiMH-Akkus. Die genaue Zellspannung hängt jedoch vom verwendeten Kathodenmaterial ab und ist daher von Akkutyp zu Akkutyp geringfügig unterschiedlich. Auch die Energiedichte ist abhängig von den verwendeten Materialien. Sie ist etwa doppelt so hoch wie die des NiCd-Akkus und liegt bei 95 - 190 Wh/kg. Die theoretische spezifische Kapazität von LiCoO_2 ist auf 130 mAh/g beschränkt, da lediglich die Hälfte an Lithium pro Formeleinheit reversibel ein- und ausgelagert werden kann [NIK2007]. Die elektrische Kapazität eines Akku-Blocks ist also immer ein Kompromiss zwischen der Laufzeit auf der einen Seite und dem Gewicht auf der anderen Seite. Um den Zusammenhang zwischen der Akkugesamtkapazität und dem Entlade- bzw. Ladestrom zu veranschaulichen, wurde der Begriff C-Rate eingeführt. Dieser gibt die Höhe des Laststromwerts relativ zur nominellen Gesamtkapazität an (d.h. A/Ah). Beispiel: Ein Akku mit einer Kapazität von 4000 mAh wird bei einer C-Rate von 0,2 mit einem Strom von 800 mA entladen. Lithium-Ionen-Batterien sind sogenannte Interkalationsbatterien. Die verwendeten Verbindungen lassen andere Atome oder Ionen unter einer nur geringfügigen Änderung der Gitterparameter in das Wirtsgitter ein- bzw. auslagern.

2.1.1 Kathodenmaterialien

Nach der Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterie im Jahre 1990 [NAG1990, OZA1994] wurde auf vielfache Weise versucht die Materialien der positiven Elektrode zu optimieren. Die Kathodenmaterialien haben sich von LiCoO_2 zu vielen alternativen Materialien entwickelt, darunter Olivine LiFePO_4 , Spinelle LiM_2O_4 (M = Ni, Mn, etc.), Schichtoxide von LiMO_2 (M = Ni, Co, Mn, etc.) und Lithium-reiche Schichtoxide $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Ni, Co, Mn usw.). Diese Kathodenmaterialien sind aufgrund ihrer höheren Betriebsspannung oder größeren Entladungskapazität vorteilhaft in ihrer Energiedichte [CHE2020]. Cho *et al.* experimentierten mit Beschichtungen des LiCoO_2 mit Al_2O_3 . Von einer Verbesserung der strukturellen Stabilität und damit einhergehend einer guten Kapazitätserhaltung auch nach mehreren Zyklen, wird berichtet (97 % der Anfangskapazität zwischen 4,4 V und 2,75 V nach 50 Zyklen) [CHO2000]. Ein wei-

terer wichtiger Aspekt bei der Optimierung war es, den Anteil des teuren und nur in begrenzter Menge verfügbaren Cobalts zu verringern. Deshalb wurde Cobalt teilweise durch andere 3d-Übergangsmetalle ersetzt, z.B. durch Nickel und Mangan. LiNiO_2 zeigt eine höhere spezifische Kapazität ($>150 \text{ mAh/g}$ zwischen 4,2 V und 2,5 V) als LiCoO_2 . Allerdings ist es schwierig bei der Synthese die Stöchiometrie richtig einzustellen [ROU1996, ARA1995, MOR1990, DUT1992]. Zusätzliches Nickel auf der Lithiumlage ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$) verschlechtert die elektrochemischen Eigenschaften [OHZ1993]. Eine Stabilisierung der Schichtstruktur von LiNiO_2 und damit auch eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften kann durch die teilweise Substitution von Nickel durch Cobalt erzielt werden. Die strukturellen Eigenschaften des Mischsystems $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sind in der Dissertation von Nikolowski beschrieben und untersucht [NIK2007]. Ein weiteres Entwicklungsbeispiel ist das hohe Spannungsplateau für $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, dass bei 4,7 V, gemessen gegen Li^+/Li , liegt [HU2013, LI2016]. Nickel-reiche geschichtete LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, etc.}$) Kathodenmaterialien könnten eine Entladungskapazität von 200 mAh/g haben [LIU2015, TAN2019]. Ein Oxid mit der Zusammensetzung $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ erreicht eine reversible spezifische Kapazität von 200 mAh/g [YAB2003]. Seit ersten Untersuchungen an diesem Material ist eine große Anzahl von Publikationen darüber erschienen. SONY verwendete 2005 bereits eine Mischung aus $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) und LiCoO_2 für ihre Batterie „Nexelion“. Möglicherweise handelt es sich bei der Stöchiometrie um $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Daneben haben insbesondere Lithium-reiche Schichtoxide $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, etc.}$) eine extrem hohe Kapazität von über 250 mAh/g [LIU2015, GUO2017]. Jedenfalls zeigt dies, dass eine Mischung aus den drei genannten Übergangsmetallen zum Erfolg führen kann. Darüber hinaus haben sie den Vorteil von niedrigeren Kosten aufgrund der reduzierten Nutzung oder sogar dem kompletten Verzicht von Cobalt, im Vergleich zu LiCoO_2 [CHE2020]. In einem Review von Baddour-Hadjean *et al.* wird von weiteren Übergangsmetalloxiden und über den Einsatz der Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien berichtet [BAD2008]. Manganoxide wie MnO_2 oder die ternär lithiierte Verbindung Li_xMnO_y werden als mögliche Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien genannt. Die zwei- bzw. dreidimensionalen Kristallstrukturen der Manganoxide erlauben die Interkalation fremder Spezies, wie Lithium-Ionen, in ihre Tunnelstruktur bzw. Zwischenräume. Neben den guten elektrochemischen Eigenschaften könnten sie vor allem wegen der ökonomischen und ökologischen Vorteile gegenüber auf Cobalt und Nickel basierenden Materialien im Vorteil sein. Über Vanadumpentoxid V_2O_5 wird ebenfalls von Baddour-Hadjean *et al.* berichtet [BAD2008]. Als Vorteile dieses Materials wird die hohe spezifische Kapazität von 450 mAh/g (zwischen 1,5 V und 4 V) angeführt. Phosphatbasierte Materialien LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) für Kathoden in Lithium-Ionen-Batterien haben in den letzten Jahren ebenfalls verstärkt Interesse gefunden [CHE2020]. Im Gegensatz zu Li_xCoO_2 -Materialien, die bei höheren Temperaturen zerfallen, haben LiMPO_4 -Verbindungen auf Grund der starken kovalenten P-O-Bindung in den $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Polyanionen, die verhindern, dass Sauerstoff freigesetzt wird, ein sehr stabiles dreidimensionales Gerüst [BAD2008]. Diese Eigenschaft bietet für Batterien eine ausgezeichnete Stabilität und Sicherheit unter Betriebsbedingungen. Auf Grund der geringen Kosten und der niedrigen Toxizität bei attraktiver Kapazität (170 mAh/g) [BAD2008], hat es LiFePO_4 als Kathodenmaterial bereits in die Anwendung geschafft [PAL2009].

Lithiumcobaltoxid hat eine rhomboedrische Symmetrie mit den Zellparametern $a = 2,81 \text{ \AA}$ und $c = 14,09 \text{ \AA}$ [CHU2003]. Lithium- und Cobalt-Ionen besetzen alternierend die oktaedrischen Lücken in der dichtesten Packung aus Sauerstoff-Ionen, wie in der linken Graphik von Abbildung 2 zu sehen ist. In der Literatur werden eine Hochtemperaturphase (HT) und eine Tieftemperaturphase (LT) von LiCoO_2 beschrieben. Als Kathodenmaterial wird HT- LiCoO_2 genutzt [PAL2009]. LT-Lithiumcobaltoxid, welches bei etwa 400°C hergestellt wird, kristallisiert dabei in einer Spinell-Struktur

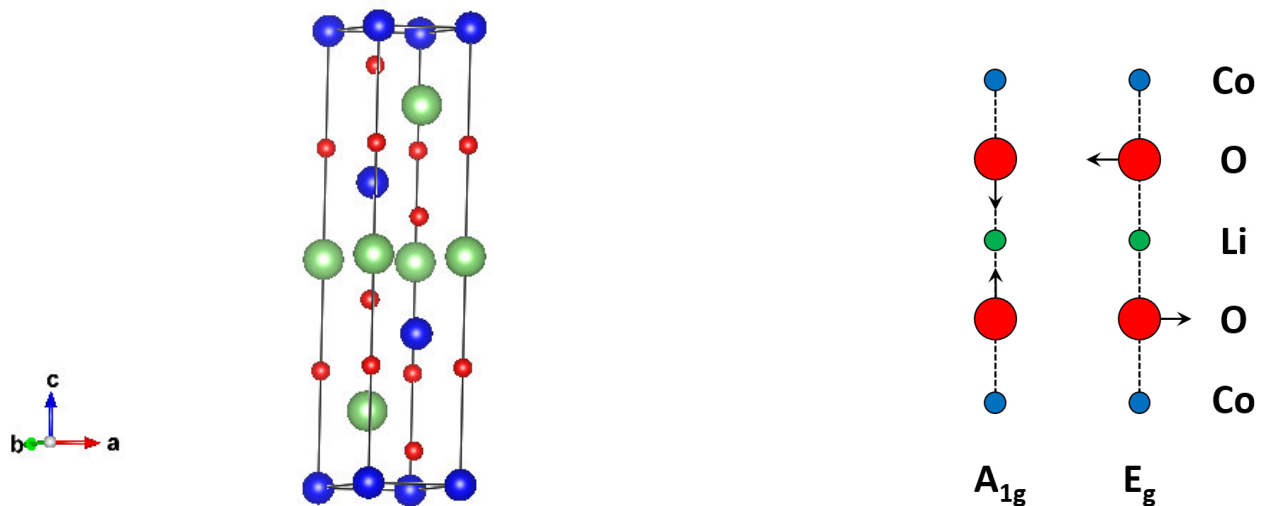


Abbildung 2: Links: Kristallstruktur von LiCoO_2 , Sauerstoff (Rot), Lithium (Grün), Cobalt (Blau). Es handelt sich um eine rhomboedrische Symmetrie mit den Zellparametern $a = 2,81 \text{ \AA}$ und $c = 14,09 \text{ \AA}$. Rechts: Schematische Darstellung der zwei Raman-aktiven Moden. Die A_{1g} -Mode, bei der die Sauerstoff-Schichten gegeneinander und parallel zur c -Achse schwingen und die E_g -Mode, bei der die Schwingung senkrecht zur c -Achse stattfindet.

mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z). Dagegen kristallisiert das HT-Material bei einer Temperatur von $700 - 900^\circ\text{C}$ in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ [PAL2009]. Es bildet sich eine dichteste Packung von Sauerstoff-Atomen aus, deren Oktaederplätze schichtweise abwechselnd mit Li^+ bzw. Co^{3+} besetzt sind [REI1992]. Mikrokristalle von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0,1$) liegen in der rhomboedrischen Form mit den Zellparametern $a = 2,816 \text{ \AA}$ und $c = 14,09 \text{ \AA}$ vor. Während der Deinterkalation von Lithium-Ionen durchläuft Li_xCoO_2 mehrere Phasenübergänge. Bei einem größerem Interkalationsgrad x von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0,47 < x < 0,56$) geht das Material in eine monokline Struktur über. Bei erneut steigendem Interkalationsgrad geht es wieder in die rhomboedrische Form über. Im Bereich $0,04 < x < 0,25$ liegen zwei hexagonale Phase nebeneinander vor [INA1997]. Der Parameter c steigt dabei von $14,09 \text{ \AA}$ auf $14,26 \text{ \AA}$ und der Parameter a sinkt von $2,816 \text{ \AA}$ auf $2,812 \text{ \AA}$ [REI1992]. Bedingt durch die beschriebenen strukturellen Eigenschaften können beim Entladen nur $0,5$ Lithiumionen pro Formeleinheit wieder reversibel eingelagert werden. Eine höhere Zyklenstabilität zeigt sich durch teilweises Ersetzen von Cobalt durch Nickel in $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ [PAL2009].

Das Raman-Spektrum des Lithiumcobaltoxids ist bereits erforscht. Die Charaktertafel der Raumgruppe ist in Tabelle 1 dargestellt [JUL2018]. Nach der Schoenflies-Notation handelt es sich um die Raumgruppe D_{3d}^5 . Diese gehört zur Punktgruppe D_{3d} . Gemäß seiner Raumgruppe ist die irreduzible Darstellung $A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u$. Die ungeraden Schwingungsmoden $2A_{2u}$ und $2E_u$ sind Raman-inaktiv, während die geraden Moden A_{1g} und E_g Raman-aktiv sind [BAD2008]. Die zwei Raman-aktiven Moden sind die A_{1g} -Mode, bei der die Sauerstoff-Schichten gegeneinander und parallel zur c -Achse schwingen, und die E_g -Mode, bei der die Schwingung senkrecht zur c -Achse stattfindet. Diese führen zu Signalen bei 486 cm^{-1} und 596 cm^{-1} bei einer Anregungswellenlänge von $632,8 \text{ nm}$ [GRO2014]. Diese werden der A_{1g} -Mode (595 cm^{-1}) und der E_g -Mode (486 cm^{-1}) zugeordnet [INA1997]. Die beiden Schwingungen sind schematisch in der rechten Graphik von Abbildung 2 skizziert. Dabei ist bei Ersetzen von Cobalt durch Nickel eine Verschiebung der Banden zu niedrigeren Frequenzen [JUL2000] sowie eine Abnahme der Intensitäten [INA1995] zu beobachten. Bei Erhöhung des Drucks lässt sich eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachten [WAN2005]. In Zusammenhang mit der Deinterkalation der Lithium-Ionen kommt es zu Veränderungen im Raman-Spektrum. Durch das Entfernen der Lithium-

Ionen nimmt die Abstoßung und dadurch der Abstand zwischen den Sauerstoff-Atomen zu, was zu einer Verschiebung der Raman-Banden zu kleineren Wellenzahlen führt. In der monoklinen Phase ändert sich die Raumgruppe zu $C2/m$. Die Raman-aktiven Moden sind $2A_g$ und B_g . In der Theorie sollte eine Aufspaltung der E_g Bande in A_g und B_g zu beobachten sein. Breite Signale können verhindern, dass diese Aufspaltung im Spektrum sichtbar wird [INA1997].

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) kristallisiert ebenfalls wie LiCoO_2 in der α - NaFeO_2 -Struktur. Die Ramanspektren von LiCoO_2 und $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sollten laut der Charaktertafel zwei Banden zeigen. Die A_{1g} - und E_g -Banden sind charakteristisch für die symmetrische Streck- und Biegeschwingung [LI2008].

Tabelle 1: Charaktertafel der Punktgruppe D_{3d} [REI2006].

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	(R_x, R_y)
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2+y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)

2.1.2 Elektrolyte

Für Lithium-Ionen-Batterien gibt es verschiedene Arten von Elektrolyten. Neben Feststoff- und Polymerelektrolyten gibt es auch Flüssig-Elektrolyte. Bei den Polymerelektrolyten wird das Salz in Makromolekülen gelöst. Bei Feststoffelektrolyten wird der Elektrolyt in eine Polymermatrix integriert. Häufige Anwendungen als Elektrolyte finden gelöste Lithiumsalze (z.B. LiPF_6) in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat oder Dimethylcarbonat [NIK2007]. Effiziente Elektrolyte müssen folgende Eigenschaften erfüllen [MOO2010]:

- **Gute Löslichkeit**
- **Elektrochemische Stabilität:** Der Arbeitsbereich der beiden Elektroden, d.h. zwischen 0V und ca. 4,5V für Li/Li^+ , muss der Elektrolyt elektrochemisch stabil sein und darf sich nicht zersetzen oder anderweitig reagieren.
- **Gute Ionenmobilität:** Die Lithium-Ionen müssen gut diffundieren können.
- **Inertheit:** Der Elektrolyt darf mit keinem Teil der Batterie (Elektroden oder dem Separator) reagieren.
- **Thermische Stabilität:** Das Salz und das Lösemittel müssen an die Temperaturen des Anwendungsbereiches angepasst sein. Sie dürfen sich nicht bei höheren Temperaturen zersetzen oder bei niedrigen Temperaturen erstarren.
- **Wirtschaftlichkeit:** Die Herstellungs- und Entsorgungskosten der Salze und Lösemittel sollten rentabel sein.
- **Toxizität:** Der Elektrolyt darf sowohl für die Menschen, als auch für die Umwelt keine Gefährdung im Falle eines Austritts darstellen.

- **Filmbildung:** Die Lösemittel bei Flüssig-Elektrolyten müssen geschlossene Filme auf den Elektrodenoberflächen bilden, damit nicht auch solvatisierte Lithium-Ionen interkalieren, da diese die einzelnen Schichten der Anode ausweiten und zum Abplatzen bringen können.
- **Additive:** Es werden den Elektrolyten Additive z.B. Furan zugesetzt, die unter anderem verhindern sollen, dass bei einem Kurzschluss, d.h. erhöhter Temperatur die Batterie anfängt zu brennen, oder gar explodiert.

2.2 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt wurde erstmals von A. Smekal, unter Verwendung der Quantenmechanik theoretisch beschrieben und vorhergesagt [SME1923]. C. V. Raman und K. S. Krishnan gelang der erste experimentelle Nachweis [RAM1928]. Die Raman-Spektroskopie ist nach dem indischen Wissenschaftler C.V. Raman benannt. Dabei tritt bei Wechselwirkung zwischen Licht und Materie neben der Absorption auch Streuung auf. Ein Photon kann dabei elastisch oder inelastisch gestreut werden. Während bei der elastischen Streuung keine Energie übertragen wird, nimmt ein inelastisch gestreutes Photon Energie vom Molekül auf oder gibt Energie an das Molekül ab. Als Raman-Effekt wird die inelastische Streuung der Strahlung bezeichnet. Die elastisch gestreute Strahlung wird Rayleigh-Strahlung genannt. Im Raman-Spektrum wird die Intensität gegen die Raman-Verschiebung, d.h. die Verschiebung der Wellenzahl des gestreuten Photons gegenüber der des einfallenden Photons, aufgetragen. Es wird zwischen Stokes und Anti-Stokes-Linien unterschieden. Stokes-Linien sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben, Anti-Stokes-Linien zu größeren Wellenzahlen. Da der Grundzustand stärker besetzt ist als die angeregten Zustände, ist die Intensität der Stokes-Linien größer als die der Anti-Stokes-Linien [BAD2008]. Die zu untersuchende Probe wird üblicherweise mit einer intensiven Lichtquelle, einem Laser, monochromatisch bestrahlt. Diese Frequenzunterschiede (Raman-Verschiebung) zur anregenden Strahlung entsprechen den für die Probe charakteristischen Übergängen von Rotations- und Schwingungszuständen. Aus dem erhaltenen Spektrum lassen sich Rückschlüsse auf die untersuchte Substanz ziehen [LON1977].

Aus klassischer Sicht wird durch Wechselwirkung von Licht und Materie ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ induziert. Dieses ist nach Gleichung 4 abhängig von der Polarisierbarkeit α des Moleküls und der elektrischen Feldstärke \vec{E}_0 der einfallenden Strahlung [FER2003].

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}_0 \quad (4)$$

Damit eine Schwingung Raman-aktiv ist, muss sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändern [FER2003]. Die Intensität I eines Raman-Signals ist abhängig von der Frequenz ν_0 und der elektrischen Feldstärke \vec{E}_0 des einfallenden Lichts, sowie der Polarisierbarkeit α [WAL2016].

$$I = \left(\frac{16\pi^4 \alpha^2 \vec{E}_0^2}{3c^3} \right) \cdot \nu_0^4 \quad (5)$$

Baddour-Hadjean *et al.* geben eine Übersicht über den Einsatz der Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung von Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien [BAD2008]. Raman-Spektroskopie eignet sich besonders zu Untersuchungen an diesen Materialien. Zuerst ist die Charakterisierungsmethode zerstörungsfrei, diese kann also weiterhin

untersucht werden, zum Beispiel mit einer anderen Wellenlänge. Außerdem ist keine spezielle Probenvorbereitung nötig und die Raman-Spektroskopie ist relativ unempfindlich gegen starke IR-Absorber wie Wasser, CO₂ oder Glas. Auch durchsichtige Verpackungsmaterialien stellen meist, in Abhängigkeit der genutzten Wellenlänge, kein Problem dar. Somit lässt sich die Raman-Spektroskopie mit einer geeigneten Zelle auch unter Arbeitsbedingungen der Batterie durchführen.

2.2.1 Resonanz-Raman-Effekt

Der Unterschied zwischen Raman-Streuung und Resonanz-Raman-Streuung liegt in den angeregten Energieniveaus: Im Falle des Raman-Effekts sind dies virtuelle Niveaus und beim Resonanz-Raman-Effekt angeregte elektronische Niveaus (reale Niveaus). Dadurch steigert sich die Streuung um den Faktor 10^3 - 10^4 [SMI2005], da die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung um ca. den gleichen Wert ansteigt. Somit können elektronische und Vibrationsinformationen erhalten werden. Zusätzlich sind nun auch Obertöne erlaubt und können mit unterschiedlichen Intensitäten auftreten, die vom jeweiligen Molekül abhängig sind, grundsätzlich aber mit steigendem Energieniveau intensitätsärmer werden [SMI2005]. Es tritt nun auch Absorption auf, da nun reale Energieniveaus erreichbar sind und die Moleküle Zeit haben, eine Gleichgewichtsgeometrie einzunehmen. Das Verhältnis von Raman-Streuung zur Absorption ist eine Moleküleigenschaft und nur schwer vorherzusagen [SMI2005]. Mögliche Ansätze des Resonanz-Raman-Effekts sind die selektive Verstärkung von Signalen einer Probe, das heißt es werden nur Banden der gewünschten Struktur verstärkt [WAL2017].

2.2.2 Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)

SHINERS (Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy) bezeichnet eine Methode zur Verstärkung des Raman-Signals mittels SERS-Effekt (Surface-Enhanced-Raman-Spektroskopie) durch Aufbringen von Gold-Nanopartikeln auf die Probenoberfläche. Eine Alternative zur Verwendung des Resonanz-Raman-Effekts zur Verstärkung von auftretenden Raman-Linien während der elektrochemischen Verwendung bietet SERS, welche den von Fleischmann *et al.* entdeckten Verstärkungseffekt von an Metalloberflächen adsorbierten Molekülen ausnutzt [FLE1974, KNE2008]. Beschrieben wird die Verwendung des SERS-Effekts von Peng *et al.* durch *in situ* Raman-Spektroskopie von Oxidationsreaktionen in wasserfreien Li⁺-Elektrolyten mit einer Gold-Elektrode, welche die Grundlagen der Lithium-Luft-Batterie darstellen. Dabei konnte das Auftreten von Hyperperoxidspezies (LiO₂) als Intermediat im Reduktionsvorgang jedoch nicht im Oxidationsvorgang durch Verstärkung der charakteristischen Schwingungsbanden nachgewiesen werden [PEN2011]. In dem beschriebenen Beispiel spielt das Gold, an dessen Oberfläche der SERS-Effekt hervorgerufen wird, in ihrer Funktion als Elektrode eine tragende Rolle in den ablaufenden Reaktionen. In der Analyse von Systemen, die nicht auf Gold basieren, ist dies jedoch unerwünscht, da die Reaktionen in und am verwendeten Aktivmaterial und nicht am Gold analysiert werden sollen. Es stellt sich daher die Frage, wie eine aktive Beteiligung des Goldes an den ablaufenden Reaktionen unterdrückt werden kann ohne allerdings auf die Verstärkung durch den SERS-Effekt zu verzichten.

Li *et al.* präsentierten mit SHINERS dazu eine elegante Methode, in dem sie für den SERS-Effekt Gold-Nanopartikel verwendeten, die mit einer dünnen SiO₂ oder Al₂O₃-Schale versehen waren [LI2010]. An verschiedenen Anwendungsbeispielen demonstrierten sie die Verstärkung von Raman-Linien durch die Gold-Nanopartikel und zeigten die Vorzüge gegenüber anderen Methoden zur Ausnutzung des SERS-Effekts wie der klassischen Verwendung einer Gold-Oberfläche oder der Tip-Enhanced-Raman-Spektroskopie (TERS) auf. Durch die Schale übt das Gold keinen Einfluss auf das zu untersuchende Material aus, allerdings konnten Li *et al.* in ihren Untersuchungen die Dicke der Schale um die Gold-Nanopartikel als limitierenden Faktor identifizieren. So erfolgt eine rasche Abnahme des Verstärkungseffektes bereits ab

Schalendicken von 2 nm [LI2010]. Hy *et al.* griffen diesen Ansatz in ihren Arbeiten zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen an lithiumreichen Kathodenmaterialien während den elektrochemischen Zyklen auf. Sie erhielten damit einen tiefer gehenden Einblick in die Reaktionen der Sauerstoffaktivierung sowie den Nachweis von intermediär gebildetem Li_2O und Li_2CO_3 in Folge von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten [HY2014].

Eine Signalverstärkung um durchschnittlich sechs Größenordnungen kann durch den SERS-Effekt erreicht werden [STI2008], welcher in der Nähe von rauen Au, Ag oder Cu Oberflächen [ANE2011] oder deren Nanopartikeln [LI2010] auftritt. Die Signalintensität ist proportional zum Quadrat der Polarisierbarkeit und der elektrischen Feldstärke des Lasers. Eine Intensitätsverstärkung resultiert demnach aus einer Verstärkung dieser beiden Größen [FER2003]. Bei Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit der Metalloberfläche kommt es zur Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen, was zu einer lokalen Verstärkung des elektrischen Feldes führt [STI2008]. Dieser Effekt wird als elektromagnetischer Mechanismus bezeichnet und verursacht eine Verstärkung um ca. 10^4 . Eine weitere Verstärkung um $10^1 - 10^2$ tritt durch den chemischen Mechanismus auf [DIC2002]. Diese Verstärkung wird durch Bindungsbildung oder Ladungsübertragung (charge-transfer) zwischen Metall und Probe verursacht und resultiert aus einer Erhöhung der Polarisierbarkeit [FER2003]. Der Vorteil von Nanopartikeln gegenüber einer Oberfläche ist die breitere Anwendungsmöglichkeit. Damit die Nanopartikel chemisch inert gegenüber dem Probenmaterial sind, werden diese mit SiO_2 oder Al_2O_3 beschichtet [LI2010]. Wie stark das Raman-Signal I_{SERS} verstärkt wird, hängt vom durchschnittlichen Verstärkungseffekt auf der Oberfläche a und dem Abstand zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat r ab (Gleichung 6) [STI2008].

$$I_{\text{SERS}} = \left(\frac{a+r}{a} \right)^{-10} \quad (6)$$

Bei SHINERS wird der Abstand zwischen den Gold-Nanopartikeln und der Probe durch die Dicke der SiO_2 -Schicht festgelegt. Die SHINERS-Intensität in Abhängigkeit der Schichtdicke wurde von Li *et al.* anhand des Raman-Signals von Pyridin gezeigt. Sie nimmt mit steigender Schichtdicke ab. Ab einer Schichtdicke von 10 nm ist keine Verstärkung mehr zu beobachten [LI2010].

Montaño-Priede *et al.* analysierten sowohl theoretisch als auch experimentell das elektrische Nahfeld (near electric field, NEF) in der Nähe der Kern-Schale- und Schale-Medium-Grenzfläche von Au@SiO_2 - und Ag@SiO_2 -Strukturen. Dabei waren die Strukturen in gängigen Medien wie Luft, Wasser und DMSO eingetaucht, um die Auswirkungen des umgebenden Mediums und die Partikelgeometrie zu untersuchen. Mie-basierte theoretische Berechnungen zeigen, dass die NEF-Verteilung in der Nähe von Kern-Schale- und Schale-Medium-Grenzflächen nicht nur von den geometrischen Parametern abhängen, sondern auch von dem Gradienten der dielektrischen Konstanten an diesen Grenzflächen. Für jedes Medium und eine breite Auswahl von Metallkernradien berechneten sie die optimale Schalendicke für die maximale Nahfeldverstärkung an der Kern-Schale- und der Schale-Medium-Grenzfläche. Die Verstärkung an der zweiten Grenzfläche ist die wesentliche Anforderungen für die Anwendung dieser Nanostrukturen bei SHINERS [MON2017]. Montaño-Priede *et al.* beobachten ebenfalls eine exponentielle Abnahme der SERS-Verstärkung ab einer 2 nm SiO_2 -Schichtdicke. Für beispielsweise ein Gold-Nanopartikel mit dem Durchmesser von 50 nm in Wasser gelöst, kann eine maximale Schalendicke von 15,4 nm für SHINERS errechnet werden, damit ein elektrisches Nahfeld an der Schale-Medium-Grenzfläche vorhanden ist [MON2017].

2.3 Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltammetrie (CV), die auch Dreiecksspannungsmethode genannt wird, ist eine viel genutzte Methode, um elektrochemische Prozesse zu untersuchen [MOO2010] und gehört zu den potentiodynamischen Methoden. Es wird ein Potential an der Arbeitselektrode angelegt und linear mit der Zeit verändert. Der Potentialbereich wird durch zwei Potentialgrenzen E_1 und E_2 eingegrenzt, zwischen denen die Veränderung stattfindet. Man spricht dabei von einem Zyklus, wenn dieser Messbereich einmal durchfahren wurde. Typischerweise wird bei einer Untersuchung dieser Bereich mehrmals durchfahren. Der resultierende Strom wird dabei gemessen. Durch die lineare Änderung des Potentials mit der Zeit erhielt sie auch ihren Namen „Dreiecksspannungsmethode“. Sie kann Aufschluss geben über die Potentiallagen von Redoxübergängen, deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Anzahl der hierbei übertragenen Elektronen, Anwesenheit und Geschwindigkeit von Durchtrittsreaktion, vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen, Adsorptionsvorgängen etc.

Durch Anlegen eines Potentials wird die Arbeitselektrode polarisiert und bewirkt je nach Potential an der Elektrodenoberfläche Oxidationen oder Reduktionen. Diese werden im Cyclovoltammogramm als Stromantwort aufgezeichnet. Diesem Effekt gegenläufig ist die Limitierung des Stromes durch die Diffusion, so dass sich Extrema ausbilden, die sogenannten Peakpotentiale, die einzelnen Reaktionen zugeordnet werden können. Je mehr das Potential erhöht wird, desto mehr Ionen wandern zur Elektrode und werden dort reduziert bzw. oxidiert. Die Grenzen werden jedoch durch das Peakpotential gesetzt. Ist das angelegte Potential größer als das Peakpotential, ist die Umsetzung an der Elektrode so groß, dass nicht genug Teilchen nachdiffundieren können (Diffusionslimitierung), womit der Strom wieder abnimmt. Der Potentialbereich, in deren Grenzen die Cyclovoltammetrie durchgeführt wird, ist durch die Zersetzung des Elektrolyten oder des Elektrodenmaterials beschränkt. Ein wichtiger Parameter zur Untersuchung einer Probe ist die Potentialvorschubgeschwindigkeit ν . Mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit wird die lineare Änderung des Arbeitselektrodenpotentials E mit der Zeit t bezeichnet (Gleichung 7):

$$\nu = \left| \frac{\partial E}{\partial t} \right| \quad (7)$$

Geringe Vorschubgeschwindigkeiten haben den Vorteil, dass das System den elektrochemischen Umsetzungen an der Elektrode folgen kann. Dadurch besteht die Möglichkeit einzelne Prozesse genauer zu untersuchen. Jedoch verlängert sich damit gleichzeitig die Dauer der Messungen. Beispielsweise dauert eine cyclovoltametrische Messung mit sechs Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,01 mV/s zwischen 2,7-4,2 V drei Wochen. Bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten werden die langsamen Durchtrittsreaktionen und Gleichgewichtseinstellungen verzögert, wodurch kinetische Daten ermittelt werden können [MOO2010]. Ob stationäre, quasistationäre oder dynamische Bedingungen im Reaktionssystem herrschen, hängt von dem jeweiligen System und den gewählten Parametern der Messung ab.

Unter der Annahme, dass die Oberflächenkonzentration über die Nernst-Gleichung bestimmt wird, nimmt die Konzentration der oxidierten Spezies an der Oberfläche ab, wenn das Potential negativer wird. Wird nun davon ausgegangen, dass die Elektronentransferrate sehr hoch ist, dann kann der gemessene Strom I direkt mit der Diffusionsrate der oxidierten

Spezies zur Elektrodenoberfläche in Beziehung gebracht werden (Gleichung 8) [HEI1984]:

$$I = nFAJ \quad (8)$$

mit n als Anzahl der Elektronen, F der Faradaykonstante und A der Elektrodenoberfläche. J ist der Fluss der oxidierten Spezies zur Oberfläche. In Lösungen, in denen das Lösungsmittel nicht gerührt wird, wie in Batterien, erfolgt der Fluss der Analyten allein durch Diffusion. Diese Diffusion unterliegt dem Fick'schen Gesetz (Gleichung 9):

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \cong D \frac{(C^* - C_{x=0})}{\Delta x} \quad (9)$$

Bei D handelt es sich um den Diffusionskoeffizienten, x beschreibt die Entfernung von der Elektrodenoberfläche, $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ ist der Konzentrationsgradient an der Oberfläche, C^* die Konzentration der oxidierten Spezies in der Lösung und $C_{x=0}$ die Konzentration an der Oberfläche [HEI1984]. Wie anhand der letzten beiden Gleichungen zu sehen ist, wird der Fluss größer, umso größer der Konzentrationsgradient ist und dadurch auch der fließende Strom [HEI1984]. Zum Zeitpunkt $t = 0$, wenn der Strom noch nicht fließt, herrscht noch kein Konzentrationsgradient. Die gesamte Lösung besitzt die Konzentration C^* . Wird nun das Potential angelegt, verringert sich die Konzentration der oxidierten Ionen an der Oberfläche. Nach dem Fick'schen Gesetz ist nun der Konzentrationsgradient groß, wenn die Konzentration an der Oberfläche klein ist. Dadurch nimmt der Strom zur Oberfläche zu, was dazu führt, dass der Kathodenstrom ansteigt [HEI1984]. Mit ansteigendem Potential, läuft die Konzentration der oxidierten Spezies gegen null. Währenddessen vergrößert sich der Bereich, der keine oxidierten Spezies aufweist. Die Konzentration in der Lösung nimmt ab, wodurch der Konzentrationsgradient kleiner wird. Mit abnehmendem Konzentrationsgradienten sinkt der Fluss zur Oberfläche und der Strom nimmt ab. Mit der Umkehr des Potentials liegt immer noch eine diffuse Doppelschicht ohne oxidierte Spezies vor. Jedoch beginnt jetzt die Oberflächenkonzentration wieder zu steigen, so dass der Strom weiter sinkt. Schließlich beginnt der Anodenstrom zu dominieren. Die Profile für die Reduktion sind ähnlich, wie diejenigen für die Oxidation. Es wird wieder eine Stromspitze für den negativen Strom erreicht, welche wieder verringert wird, wenn die abgereicherte Lage der reduzierten Spezies zunimmt. Daraus ergibt sich der für die Cyclovoltammetrie typische Kurvenverlauf. Der Maximalstrom I_p für eine cyclovoltammetrische Untersuchung mit nur einer reduzierbaren, beziehungsweise oxidierbaren Spezies, (wie in unserem Fall das Li/Li^+) wird durch Gleichung 10 beschrieben [SAT1997]:

$$I_p = 0,4463 \cdot nFAc \cdot \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (10)$$

mit n als Anzahl der Elektronen, F der Faradaykonstante, A der Elektrodenoberfläche, c der Konzentration der oxidierbaren Spezies, v der Vorschubgeschwindigkeit, D dem Diffusionskoeffizienten, R der universellen Gaskonstante und T der Temperatur.

Der gemittelte chemische Diffusionskoeffizient von Lithium-Ionen kann durch Umstellen der vorherigen Gleichung 10

ermittelt werden (Gleichung 11) [SAT1997]:

$$D = \left(\frac{1}{0,4463 \cdot nFAc} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_p}{\sqrt{v}} \right)^2 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (11)$$

Neben den ausführlicher beschriebenen charakteristischen Größen und den Diffusionskoeffizienten können aus Cyclovoltamogrammen noch weitere Informationen gewonnen werden. Mittels der Randles-Sevcik-Gleichung kann die Wertigkeit eines Elektronentransferschrittes bestimmt werden, wenn der Diffusionskoeffizient aus anderen Methoden ermittelt wurde [HAM2005]. Für quasireversible, bzw. gehemmte Elektrodenreaktionen kann der Symmetriefaktor bestimmt werden, oder in bekannten Systemen quantitative, minimalinvasive Analyse betrieben werden. Es können detaillierte Informationen über den zugrundeliegenden Mechanismus gewonnen werden, also über vor- oder nachgelagerte Teilreaktionen, die Reversibilität dieser Teilschritte und die Existenz von Zwischenprodukten [HEI1984]. Weiterhin können beispielsweise Adsorptionsprozesse und Deckschichtenbildung untersucht werden oder die Bildung von Kristallen an Elektroden [HAM2005, HEI1984].

3 Experimentalteil

Im Folgenden wird ein Überblick über die Synthesen und über die verwendeten Methoden gegeben.

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Kathodenmaterialien

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

Die Oxide $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ wurden nach einer als Pechini-Prozess bekannten Sol-Gel-Synthese hergestellt [PEC1967]. Dieser Prozess ist ein verbreitetes Verfahren zur Synthese von oxidischen Materialien, bei denen verschiedene Metall-Kationen statistisch auf einer Lage verteilt werden sollen [NIK2007]. Vorteilhaft gegenüber anderen Synthesen ist, dass die im Wasser gelösten Kationen der Edukte von einem Chelatbildner komplexiert und in einem polymeren Netzwerk immobilisiert werden und dadurch auch nach der Trocknung eine gute homogene Verteilung behalten. Zitronensäure ist hierfür ideal geeignet, da sie beide Funktionen erfüllt. Sie komplexiert die Kationen und lässt sich zusätzlich zu einem Netzwerk verestern, da die für diese Polykondensationsreaktion benötigten Carboxyl- und Hydroxygruppen in einem Molekül vorliegen. Außerdem verbrennt Zitronensäure bei der Kalzinierung vollständig zu CO_2 und H_2O und lässt sich somit vollständig entfernen.

Die Synthesen werden in Anlehnung an eine von Jakes *et al.* verwendete Vorschrift durchgeführt [JAK2011]. Als Edukte werden die Nitrate bzw. Nitrathydrate LiNO_3 (Merck, >98 %), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99 %), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Puratronic, >99,99 %) und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 97 %) in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Nur die Lithium-Verbindung wird in geringem Überschuss eingewogen ($x = 1,05$) [NIK2007]. Die Nitrate werden in einem Becherglas zunächst in Wasser gelöst und mit einem Überschuss an Zitronensäuremonohydrat (AppliChem, 98 %)(ca. doppelte Masse im Verhältnis zum Wasser) versetzt. Die überschüssige Zitronensäure wird mit 25 %-iger Ammoniaklösung bis zu einem pH-Wert von 5 neutralisiert. Nach Zugabe der vierfachen Menge an Ethylenglykol (Merck, 99,5 %)(vierfache Masse im Verhältnis zum zugegebenen Zitronensäuremonohydrat) wird die Reaktionslösung unter Rühren schrittweise bis auf 180 °C erhitzt. Zunächst verdampft das Wasser und bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Nitrate. Zurück bleibt ein trockener, poröser Feststoff. Das Reaktionsprodukt wird gemörsert, zunächst vorkalzinert, erneut gemörsert und danach bei höherer Temperatur abschließend kalzinert. Die Kalzinierung variiert für die verschiedenen Oxide. Die Übersicht zur Synthesereihe findet sich in Tabelle 2 und Tabelle 3 wieder.

Tabelle 2: Syntheserieihe - Ansätze.

Verbindung	Ansatz [g]	LiNO ₃ [g]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [g]	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [g]	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O [g]
LiCoO ₂	2	1,4795	5,9475	-	-
LiNi _{0,2} Co _{0,8} O ₂	3	2,2120	7,1153	1,7760	-
LiNi _{0,3} Co _{0,7} O ₂	3	2,2213	6,2496	2,6766	-
LiNi _{0,4} Co _{0,6} O ₂	3	2,2215	5,3578	3,5697	-
LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂	3	1,4072	2,8285	2,8257	-
LiNi _{0,6} Co _{0,4} O ₂	3	2,2222	3,5736	5,3565	-
LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	3	2,2231	2,6819	6,2520	-
LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂	3	2,2176	1,7819	7,1200	-
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	3	2,2453	3,0088	3,0064	2,5925

Tabelle 3: Kalzinierung der Syntheserien. Die Pre-Kalzinierung ist bei allen Synthesen gleich. Die abschließende Kalzinierung der Synthesen unterscheidet sich in Temperatur und Dauer. Die Heizrate der Pre-Kalzinierung beträgt 1,5°C/min. Die Heizrate der Kalzinierung beträgt 20°C/min.

Verbindung	Pre-Kalzinierung [°C]	Dauer [h]	Kalzinierung [°C]	Dauer [h]
LiCoO ₂	450	6	800	10
LiNi _{0,2} Co _{0,8} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,3} Co _{0,7} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,4} Co _{0,6} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,6} Co _{0,4} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂	450	6	775	10
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	450	6	900	15

Li₂MnO₃

Zur Synthese von Li₂MnO₃ werden Li₂CO₃ und MnCO₃ im Massenverhältnis von 1,05:1 unter Zugabe von etwas Aceton in einem Mörser zwei Stunden lang zerrieben und vermischt [MAT2016]. Aus der zu Beginn schwarzen Paste wird nach zwei Stunden des Homogenisierens ein schwarzgrauer Schaum. Der Schaum wird bei 100 °C getrocknet, um das Aceton auszutreiben. Der pulverartige Feststoff wird daraufhin bei einem Druck von ca. einer Tonne zu Pellets gepresst und für 48 Stunden bei 400 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min vorkalzinieren. Die Pellets werden gemörsert und erneut verpresst und bei 750 °C für 12 Stunden mit einer Heizrate von 5 °C/min kalzinieren. Dabei reagieren die beiden Carbonate zu Li₂MnO₃. Auch wenn stöchiometrisch gesehen das Mengenverhältnis von Li₂CO₃ und MnCO₃ vor dem Vermischen 1:1 sein müsste, wird Li₂CO₃ im leichten Überschuss zugegeben, da es einen sehr hohen Dampfdruck hat und daher ein kleiner Teil des Lithium während der Reaktion verfliegt. Dies wird durch das Mengenverhältnis von 1,05:1 korrigiert.

CeO₂

Um frisches CeO₂ herzustellen wird Ce(NO₃)₃·6H₂O der Firma Alfa Aesar GmbH & Co KG mit einer Reinheit von 99,5 % zweimal bei 600 °C für 12 Stunden kalzinieren. Die Temperaturrampe beträgt 6 °C/min. Zwischen den beiden Kalzinierungsschritten wird die Probe gemörsert und gesiebt (300 µm Sieb). Es wird frisches polykristallines CeO₂ erhalten.

3.1.2 Komposit-Kathoden

Die Komposit-Kathoden werden aus einer Mischung des Aktivmaterials, amorphem Kohlenstoff (Timcal, Super P Li) oder Graphit (Timcal, SFG6) und PVDF (Polyvinylidenfluorid, Solef, 6020/1001 H-6091) hergestellt. Zur Herstellung der Komposit-Kathode werden zunächst LiCoO_2 , Kohlenstoff und 10 wt % PVDF in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in einem Schnappdeckelglaschen mit einem Rührfinger (IKA T25 digital) verrührt. Anschließend wird NMP zugegeben bis die Suspension flüssig ist. Dies ermöglicht eine homogene Vermischung aller Komponenten. Die erhaltene Masse wird auf einem Netz oder einer Folie aus Aluminium ausgestrichen und über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Dadurch verdampft das NMP und es entsteht eine feste Masse auf dem Netz bzw. Folie. Aus diesen können Kathoden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt werden. In Tabelle 4 ist eine Übersicht der hergestellten Komposit-Kathoden-Zusammensetzungen aufgezeigt.

Tabelle 4: Hergestellte Komposit-Kathoden-Zusammensetzungen.

Bezeichnung	LiCoO_2 [wt %]	NMC [wt %]	PVDF [wt %]	Super P Li [wt %]	SFG6 [wt %]
Co1	84	-	8	8	-
Co2	77	-	8	15	-
Co3	62	-	8	30	-
Co4	84	-	8	-	8
NMC1	-	84	8	8	-
NMC2	-	77	8	15	-
NMC3	-	62	8	30	-
NMC4	-	84	8	-	8

3.1.3 Synthese der Gold-Nanopartikel

Unter Rückfluss werden 60 ml wässrige Goldchlorsäure-Lösung ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) der Konzentration 0,6 mg/ml in einem 250 ml Dreihalskolben erhitzt. Die Heizplatte (IKA C-MAG HS7) wird auf 350 °C eingestellt. Die Ölbadtemperatur wird über einen Temperaturfühler (IKA ETS-D5), welcher auf 128 °C eingestellt ist, kontrolliert. Zur kochenden Lösung werden je nach Synthese 0,575 bis 3 ml 3 %-iger TSC-Lösung (Trinatriumcitrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$) zugegeben. Nach wenigen Sekunden schlägt die Farbe der Lösung von gelb zu dunkelrot um. Es wird weitere 15 Minuten unter Rückfluss gerührt. Die Ist-Temperatur des Ölbad schwankt während der Synthese zwischen 127 und 129 °C. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dazu wird das Ölbad entfernt, die Heizplatte ausgestellt und die noch heiße Platte bis auf 1 bis 2 cm Abstand zum Rundkolben bewegt, um die Durchmischung aufrecht zu erhalten. Nach Abkühlen der Lösung wird 1 ml entnommen und ein UV-Vis-Spektrum (Spektrometer: Jasco V-770) aufgenommen. Anschließend werden 0,15 bis 0,3 ml PVP-Lösung (Polyvinylpyrrolidon, Sigma Aldrich, MW = 40000 g/mol) der Konzentration 12,8 mg/ml zugefügt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach zentrifugieren (45 min, 8000 rpm) wird der Rückstand in 8 ml Wasser aufgenommen.

3.1.4 Beschichtung der Gold-Nanopartikel (Au@SiO₂)

Zu einer Lösung aus 13,6 ml wasserfreiem Ethanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$), 3,3 ml Wasser und 0,694 ml 25 wt %-iger NH₄OH-Lösung werden schnell nacheinander 1 ml Gold-Nanopartikel-Lösung, die mit PVP umhüllt sind, und je nach Synthese 2,5 bis 50 μ l TEOS (Tetraethylorthosilicat, Sigma Aldrich, $\geq 98\%$) in 9,2 ml wasserfreiem Ethanol hinzugegeben. Die Lösung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, zentrifugiert (30 min, 8000 rpm) und der Rückstand dreimal mit jeweils 2 ml wasserfreiem Ethanol gewaschen. Nach jedem Waschen wird nochmals zentrifugiert (5 min, 8000 rpm). Anschließend wird der Rückstand in 4 ml Wasser aufgenommen. Die beschichteten Gold-Nanopartikel (Au@SiO₂) werden mit UV-Vis-Spektroskopie (Spektrometer: Jasco V-770) untersucht.

3.1.5 Charakterisierung der Au@SiO₂-Nanopartikel

Konformitätstest

Die Konformität der beschichteten Nanopartikel wird durch die goldkatalysierte Reduktion von p-Nitrophenol überprüft [ZHA2016]. Zu diesem Zweck werden Wasser, NaBH₄-Lösung (Merck) und 0,01 M p-Nitrophenol in einer Küvette gemischt. Zu dieser Mischung werden 100 μ l der Nanopartikel-Lösung gegeben und durch UV-Vis-Spektroskopie (Spektrometer: Jasco V-770) überwacht.

Test des SERS-Effekts

Die SERS-Aktivität wird durch die Adsorption von Pyridin gekennzeichnet. Zu diesem Zweck wird die Nanopartikel-Lösung auf einer Glasschicht getrocknet. Dann werden 0,01 M Pyridinlösung zugegeben und Raman-Messungen durchgeführt.

3.2 Raman-Spektroskopie

3.2.1 Vis-Raman

514 nm

Die Raman-Spektroskopie wird mit einem Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 514 nm des Herstellers Melles Griot durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgt nach den Standard Argon-Linien und der Cyclohexan-Bande bei 801,8 cm⁻¹. Die Laserleistung, gemessen an der Position der Probe, wird mit einem Powermeter (Ophir) ermittelt. Das verwendete Spektrometer ist ein HoloSpec f/1.8i (Holographic Imaging Spectrograph) mit axialem Transmissionsgitter (Gitterauflösung ~ 2 cm⁻¹/pixel) der Firma Kaiser Optical Systems und die Detektion erfolgt über eine auf -40 °C peltiergekühlte CCD-Kamera. Die Auflösung des Spektrometers beträgt 5 cm⁻¹ und seine Stabilität liegt bei etwa 0,5 cm⁻¹ [WAL2017]. Die Rayleigh-Strahlung wird mit einem SuperNotch Plus Filter der Firma Kaiser Optical entfernt. Zur Charakterisierung wurde ein Olympus Objektiv SLMPLN20x (20-fache Vergrößerung, 25 mm Arbeitsabstand, Numerische Apertur 0,25) verwendet. Um Störsignale zu vermeiden wurden die Einstellungen „cosmic ray filter“ (zwei Messungen werden mit einem Algorithmus auf Spikes, die in den CCD-Daten auftreten, untersucht und gefiltert) sowie „auto new dark“ (vor jeder Messung wird ein neues Schwarz-Spektrum aufgenommen) in dem Programm HoloGRAMS genutzt, wodurch sich die Messzeit vervierfacht. Bei den Messungen ist jeweils die tatsächliche Messzeit angegeben.

532 nm

Die Raman-Spektroskopie wird mit einem Raman-Mikroskop von Kaiser Optical durchgeführt. Der verwendete Laser ist ein frequenzverdoppelter Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser des Herstellers Cobolt, der Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm emittiert. Die Kalibrierung erfolgt nach den Standard Argon-Linien und der Cyclohexan-Bande bei $801,8\text{ cm}^{-1}$. Es wird ein Spektrometer HoloSpec f/1.8i (Holographic Imaging Spectrograph, Hersteller Kaiser Optical Systems) mit axialem Transmissionsgitter (Gitterauflösung $\sim 2\text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$) verwendet. Die Detektion erfolgt mit einer auf -40°C peltiergeköhlten CCD-Kamera. Die Auflösung des Spektrometers beträgt 5 cm^{-1} und seine Stabilität liegt bei etwa $0,5\text{ cm}^{-1}$. Die Rayleigh-Strahlung wird mit einem SuperNotch Plus Filter der Firma Kaiser Optical entfernt. Das verwendete Objektiv ist ein 50X/LWD (Leica, NPlan EP, 456LF/03, 50X/0.5). Die Messungen werden mit „auto new dark“ und „cosmic ray filter“ aufgenommen, um Störsignale zu vermeiden.

Durch die motorisierte Stage (Auflösung $0,1\text{ }\mu\text{m}/\text{Schritt}$, Reproduzierbarkeit $0,75\text{ }\mu\text{m}$) ist es möglich, mehrere Punkte, Linien und Flächen automatisiert vermessen zu lassen. Dazu stehen zum Einen das Programm (HoloMap) und zum Anderen eine Auto-Fokus-Funktion zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Möglichkeit, auf einen Peak zu fokussieren, verwendet. Die Fokussierung erfolgt in einem gegebenen Intervall der z-Achse, womit die Position mit der höchsten Raman-Intensität für eine gegebene Peak-Position (Wellenzahlenbereich) gesucht wird. In der ersten Messreihe werden drei Punkte im gegebenem Intervall der z-Achse gemessen und in der Wiederholung nur noch mit halber Reichweite um das zuvor berechnete Maximum. Befindet sich bei der ersten Messreihe das Maximum nicht im gegebenen Intervall, wird in der Wiederholung mit verdoppelter Reichweite gemessen.

Zur Fokussierung auf die Komposit-Kathoden wird die Peak-Position $1265 - 1445\text{ cm}^{-1}$ der D-Bande des Kohlenstoffs verwendet und das Intervall der z-Achse auf $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ gestellt. Für die Fokussierung werden zwei Wiederholungen verwendet. Von den Proben wird jeweils eine Flächenmessung (9 Punkte, 3×3) durchgeführt. Die Dauer der Fokus-Messungen beträgt jeweils 30 Sekunden mit einer Akkumulation. Die reine Belichtungszeit der Messung beträgt 600 Sekunden mit einer Akkumulation. Die Messpunkte liegen $2,5\text{ }\mu\text{m}$ auseinander, sodass eine Fläche von $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ der Elektrodenoberfläche vermessen wird. Es wird eine Leistung von $0,81\text{ mW}$, gemessen an der Probenposition, verwendet.

632 nm

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wird ein Dioden-Laser (Ondax) der Wellenlänge 632 nm verwendet. Die Kalibrierung erfolgt nach den Standard Neon-Linien und der Cyclohexan-Bande bei $801,8\text{ cm}^{-1}$. Die Laserleistung beträgt $3,8\text{ mW}$, gemessen an der Probenposition, und die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe wird mit dem Objektiv SLMPLN20x (20-fache Vergrößerung, 25 mm Arbeitsabstand, Numerische Apertur 0,25) durchgeführt. Das gestreute Licht wird durch ein Spektrometer (HoloSpec f/1.8i) mit axialem Transmissionsgitter (Gitterauflösung $\sim 2\text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$, Kaiser Optical) geleitet und von einem auf -40°C peltiergeköhlten CCD-Kamera erfasst. Die Auflösung des Spektrometers beträgt 5 cm^{-1} und seine Stabilität liegt bei etwa $0,5\text{ cm}^{-1}$. Die Rayleigh-Strahlung wird mit einem SuperNotch Plus Filter der Firma Kaiser Optical entfernt. Um Störsignale zu vermeiden werden die Einstellungen „cosmic ray filter“ sowie „auto new dark“ genutzt.

3.2.2 Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)

Für die Raman-Experimente wird das bestehende Raman-Spektrometer und die Anregungswellenlänge 632 nm verwendet. Die Laserleistung beträgt 3,8 mW, gemessen an der Position der Probe. Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe wird mit dem Objektiv SLMPLN20x (20-fache Vergrößerung, 25 mm Arbeitsabstand, Numerische Apertur 0,25) durchgeführt. Die tatsächliche Messzeit, mit Nutzung der Einstellungen „cosmic ray filter“ und „auto new dark“, für ein Einzelspektrum beträgt 240 s. *In situ* Raman-Experimente werden unter Verwendung einer kommerziellen Testzelle (EL-CELL GmbH) durchgeführt, die mit einem optischen Glasfenster (Borosilikat, EL-CELL GmbH) ausgestattet ist (siehe Abbildung 3). Die Batteriezelle besteht aus zwei Elektroden, die durch einen Separator (Glasfaser, EL-CELL GmbH) getrennt sind. Diese Schicht ist mit Elektrolyt getränkt. Cyclovoltammetrische Messungen werden mit einem Potentiostaten von BioLogic (VSP) durchgeführt. Metallisches Lithium dient als Gegenelektrode bei einer Zyklusrate von 0,3 mV/s unter Verwendung von Potentialgrenzen von $E_{min} = 3,2$ V und $E_{max} = 4,2$ V. Der Elektrolyt LP30 (Sigma-Aldrich, Batteriequalität, Verunreinigungen: < 50 ppm HF, < 15 ppm H₂O) besteht aus 1 M LiPF₆, gelöst in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (Verhältnis 1:1). Raman-Spektren unter quasi *in situ* Bedingungen werden nach sechs Zyklen aufgezeichnet. *In situ* Raman-Spektren werden kontinuierlich alle vier Minuten während des elektrochemischen Zyklierens aufgezeichnet, wie in Abbildung 3 aufgezeigt ist. Das CV-Profil des *in situ* Experiments ist im Anhang dargestellt (siehe Abbildung A8). Die für alle Raman-Experimente verwendete Testzelle zeigt keine beobachtbaren Signale im Raman-Spektrum. Im Rahmen der Datenanalyse wird eine Least-Square-Fit-Analyse mit Voigt Funktionen durchgeführt.

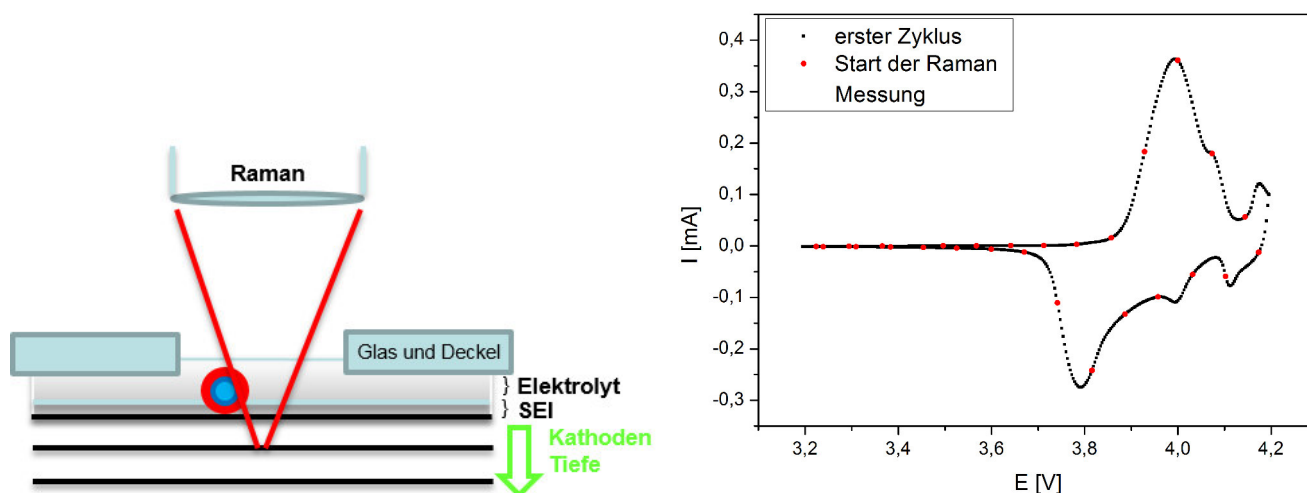


Abbildung 3: Links: *In situ* Raman-Spektroskopische Analyse (632 nm) in Gegenwart von Au@SiO₂-Nanopartikeln. Rechts: CV-Kurve für den ersten Zyklus der LiCoO₂-Komposit-Kathode. Metallisches Lithium dient als Gegenelektrode und LP30 als Elektrolyt. Die roten Punkte zeigen den Startzeitpunkt von einer Raman-Messung während der elektrochemischen Zyklierung.

3.2.3 UV-Raman

Zur Aufnahme der UV-Raman-Spektren wird ein Titan:Saphir-Festkörperlaser (Ti:Sa) (Indigo-S, Coherent) als Strahlungsquelle genutzt. Der Ti:Sa-Stab sitzt in einem Laserresonator mit durchstimmbaren Spiegelabstand und wird über einen frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid-Festkörperlaser (Nd:YLF) (Evolution-15, Coherent) mit 523,5 nm gepumpt. Das Emissionsspektrum des Ti:Sa-Lasers liegt im Bereich 770 - 900 nm. Die Konvertierung

in den UV-Bereich erfolgt über anisotrope BBO- (BaB_2O_4) und LBO-Kristalle (LiB_3O_5). Es werden folgende Laserwellenlängen in dieser Arbeit genutzt:

- 256,7 nm (THG) (Linienverbreiterung: $10,8 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$)
- 385 nm (SHG) (Linienverbreiterung: $9,05 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$)

Die instrumentelle Linienverbreiterung wird anhand der Raman-Bande von Cyclohexan bei $801,8 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt (natürliche Linienbreite: 4 cm^{-1}) [MCC2000]. Das Auflösungsvermögen beträgt für die eingestellte Spaltöffnung 1 cm^{-1} [NIT2014]. Die zeitliche Stabilität der Linienposition liegt je nach Signal-Rausch-Verhältnis zwischen 1 bis 2 cm^{-1} [WAL2017]. Für die Dispersion und die Detektion der Raman-Strahlung kommt ein Dreistufen-Spektrograph (Princeton Instruments, TriVista 555) mit CCD-Kamera (Princeton Instruments, Spec10:2kBUV) mit 2048×512 Pixeln zum Einsatz. Der Spektrograph wird im subtraktiven Modus betrieben. Hierbei bilden die ersten beiden Stufen den Bandpassfilter, der die Rayleigh-Streustrahlung herausfiltert und den Notch-Filter ersetzt. Die Spaltöffnungen der ersten und dritten Stufe werden auf $200 \mu\text{m}$ eingestellt. Die Spaltöffnung der zweiten Stufe variiert je nach genutzter Laserwellenlänge zwischen 2000 und $12000 \mu\text{m}$, um das CCD-Feld möglichst vollständig auszuleuchten. Der Analog-Digitalwandler der Kamera wird auf den Modus „Low Noise“ bei höchster Verstärkung (Gain 3) eingestellt. Das thermische Rauschen der Kamera wird verringert, indem per LN_2 konstant auf -120°C gekühlt wird. Der Spektrograph wird mithilfe der Software TriVista Control V3.5 (SI Spectroscopy Imaging GmbH) gesteuert. Für Weitere Details sei auf die Doktorarbeiten von Nitsche D. und Waleska P. verwiesen [NIT2014, WAL2017].

3.3 Elektrochemie

Die elektrochemischen Untersuchungen werden mit einem Potentiostat der Firma Bio-Logic (VSP) und dem Programm EC-Lab durchgeführt. Die ausgestanzten Komposit-Kathoden werden über Nacht in einem Trockenofen bei 80°C unter Vakuum getrocknet und in einer Glove-Box ($\text{O}_2: \leq 0,1$ und $\text{H}_2\text{O}: \leq 0,1$) in die entsprechende Zelle eingebaut. Zur Untersuchung unter *in situ* Bedingungen wird eine Testzelle ECC-Opto-Std (EL-CELL GmbH) und für das reine Zyklieren (Laden und Entladen) der Batterie eine Swagelok-Zelle verwendet. Dem Aktivmaterial an der Kathodenseite wird zur mechanischen Stabilisierung Polyvinylidendifluorid (PVDF) und zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit Kohlenstoff zugesetzt. Die verwendeten Batterien in der Swagelok-Zellen beinhalten die Komposit-Kathode, zwei Separatoren (Durchmesser = 12 mm, Whatman GF/A), welche mit acht Tropfen des Elektrolyten (z.B. 1 M LiPF_6 in EC/DMC, Verhältnis 1:1, Sigma-Aldrich, Batteriequalität) getränkt werden, und als Anode eine Lithiumscheibe mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,75 mm. In der Testzelle (EL-CELL GmbH) wird für die Spektroskopie ein Separator mit einem Durchmesser von 10 mm, welcher mit sechs Tropfen Elektrolyt getränkt wird, und einer 10 mm Lithiumscheibe gearbeitet. Um den Kontakt zur Kathodenseite zu verbessern, befindet sich zwischen der Kathode und dem optischen Glasfenster (Borosilikat, EL-CELL GmbH) ein Stück Aluminiumfolie mit dem Durchmesser von 16 mm und einem Loch mit einem Durchmesser von 10 mm, um Raman-Spektroskopie durchführen zu können.

Eine Schnittdarstellung der Sandwich-Struktur innerhalb der Testzelle ist in Abbildung 4 dargestellt. Von unten nach oben befinden sich der Stempel, die Gegenelektrode, der Separator, die Arbeitselektrode, das Aluminium-Netz und der Deckel mit Glasscheibe. Der Inspektionsbereich für die Nutzung der Raman-Spektroskopie ist eingezeichnet. Das Material des optischen Fensters ist variabel und abhängig vom untersuchten System innerhalb der Testzelle und den verwendeten spektroskopischen Methoden. Die Anschlüsse der Elektroden an den Potentiostaten sind eingezeichnet.

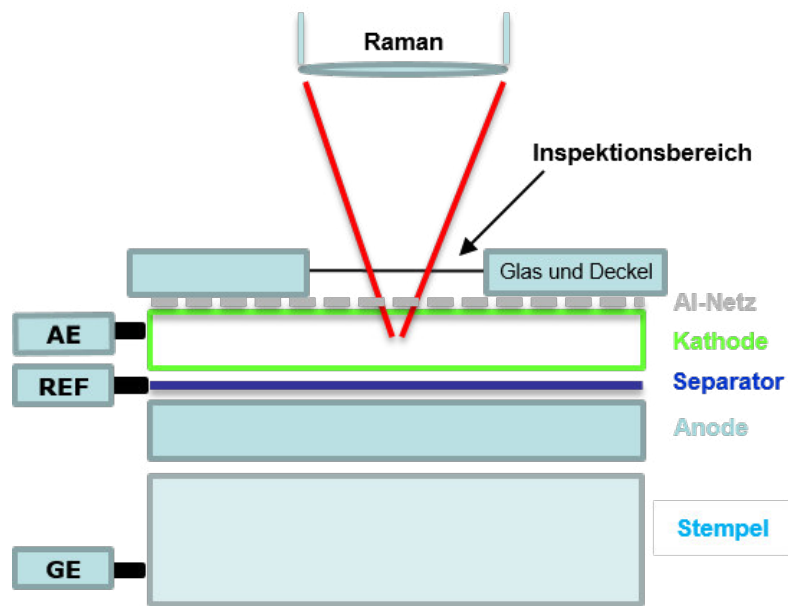


Abbildung 4: Schematische Schnittdarstellung der Sandwich-Struktur der genutzten *in situ* Testzelle.

Es gibt zwei Möglichkeiten die Elektroden mit dem Potentiostaten zu verbinden (Abbildung 5). In der Verbindungsart A wird die Elektrode, die sich an der Unterseite der Sandwich-Struktur befindet, mit den Kabeln für die Referenz und die Gegenelektrode verbunden. Dabei arbeitet die Elektrode gleichzeitig als Gegen- und Referenzelektrode. Die Elektrode an der Oberseite der Sandwich-Struktur ist mit dem Kabel für die Arbeitselektrode verbunden. Es wird im Zwei-Elektroden-Aufbau gemessen. In der Verbindungsart B funktioniert die Elektrode an der Unterseite der Sandwich-Struktur nur als Gegenelektrode. Eine dritte Elektrode ist an den Port für die Referenzelektrode mit dem Kabel für die Referenz verbunden. Es wird in einem Drei-Elektroden-Aufbau gemessen.

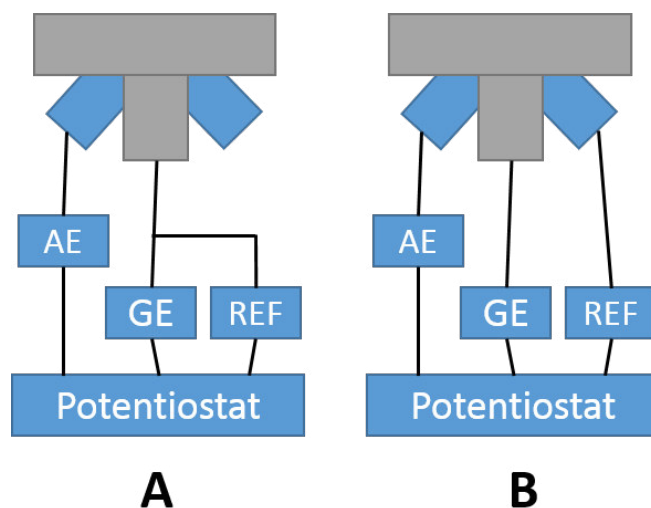


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Verkabelung des Zwei-Elektroden-Aufbaus (A) und des Drei-Elektroden-Aufbaus (B).

Die verwendeten elektrochemischen Methoden sind zum Einen die galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimitierung (GCPL), bei der eine konstante Stromstärke (mA·h) angelegt und das Potential in Abhängigkeit der Zeit gemessen wird.

Zum Anderen wird die Cyclovoltammetrie eingesetzt, bei der eine zeitliche Änderung der Spannung (mV/s) durchgeführt wird. Die Gegenelektrode ist in beiden Fällen auch die Referenzelektrode, nämlich eine Scheibe elementares Lithium. Die Potentialgrenzen für LiCoO_2 sind 4,2 V und 3,2 V. Für NMC sind die Potentialgrenzen 4,4 V und 3,2 V.

3.3.1 Zellentwicklung

Neben den primär verwendeten, bereits beschriebenen, Testzellen werden im Rahmen der Zellentwicklung Änderungen der Messgeometrie vorgenommen. Ein solcher methodischer Ansatz wurde in der Literatur im Zusammenhang mit der räumlich-aufgelösten Untersuchung von Elektrodenmaterialien bisher noch nicht verfolgt. Die Geometriebetrachtung in *in situ* Raman-Untersuchungen an Lithium-Ionen-Batterie ist ein wichtiger Punkt. Verschiedenen Geometrien sind in der Literatur aufgezeigt [TRI2018]. Es gibt verschiedene Betrachtungsblickwinkel des Kathodenmaterials durch die Spektroskopie, z.B. die Betrachtung der Rückseite (dem Separator abgewandte Seite), der Vorderseite (dem Separator zugewandten Seite), entlang der Außenkante oder einer Innenkante. Bei der Betrachtung der Außenkante handelt es sich um die Vermessung entlang der Mantelflächen der Elektroden. Bei der Innenkante ist die Betrachtung ein Querschnitt innerhalb der Elektroden. Wobei bei den zuletzt Genannten das Kathoden- und Anodenmaterial sowie der Separator betrachtet werden kann. Die verschiedenen Geometrien könnten unterschiedliche örtliche Dynamiken aufweisen. Experimente entlang der Elektrode könnten Aufschlüsse zur Aktivität der Elektroden in Bezug zur Distanz zueinander bringen. Die um 90° gedrehte Messgeometrie ermöglicht Raman-Spektroskopie (begrenzt durch die laterale Auflösung von etwa $1\ \mu\text{m}$ und der Eindringtiefe) entlang der Kathode (oder auch Anode). Die Empfindlichkeit durch Änderungen der Messgeometrie aufgrund der örtlichen „Nähe“ zu der dem Separator zugewandten Seite der Elektrode kann untersucht werden. Zur Schaffung einer Untersuchungsmöglichkeit wird eine Zelle entwickelt um die Außenkante entlang der Elektrodenmaterialien mit Raman-Spektroskopie zu untersuchen. In Abbildung 6 ist die entwickelte Zelle dargestellt. Es handelt sich um eine vormals genutzte Swagelok-Zelle. Der innere Zellkern aus Teflon wird an einer Seite bis zum Inneren aufgefressen und anschließend mit einem Fenster wieder verschlossen. Dies ermöglicht eine Untersuchung der Außenkante unter Arbeitsbedingungen.

Erste Untersuchungen (Abbildung 7, links) einer deinterkalierten LiCoO_2 -Komposit-Elektrode zeigen eine lineare Punktmessung von der Aluminiumfolie über das Kathodenmaterial bis hin zum Separator mit einer Schrittweite von $\delta z = 10\ \mu\text{m}$. Es ist zu beobachten, dass auf der Aluminiumfolie sowie auf dem Separator keine Signale des LiCoO_2 detektiert werden können. Zwischen dem Separator und der Aluminiumfolie sind Signale des LiCoO_2 zu beobachten. Eine Analyse der Raman-Verschiebung sowie der Raman-Intensität des A_{1g} -Signals von LiCoO_2 der linearen Punktmessungen ist in der rechten Graphik in Abbildung 7 dargestellt. Luo *et al.* zeigten entlang der Kante eine schnellere Veränderung der Raman-Signale näher am Separator als weiter entfernt [LUO2004]. Die Hypothese das näher am Separator schneller zyklisiert wird, kann nicht beobachtet werden. Eine Abnahme der Raman-Intensität der Signale des LiCoO_2 über die Messpunkte entlang der Kathode zum Separator zeigt keine Tendenz. Eine fortgeschrittenere Deinterkalation wäre anhand einer geringeren Raman-Intensität zu erkennen. Ebenfalls kann keine erhöhte Deinterkalation in Richtung der Aluminiumfolie beobachtet werden. Es zeigt sich vielmehr eine heterogene Ladungsverteilung entlang der Außenkante. Dies konnte bereits für mehrere Messungen an der Rückseite der Komposit-Kathode gezeigt werden [GRO2014, HEB2015]. Mit Hilfe der entwickelten Testzellen ist eine weitere Möglichkeit geschaffen worden für zukünftige Untersuchungen neben der Rückseite der Elektrode auch die Außenkante unter Arbeitsbedingungen zu analysieren.

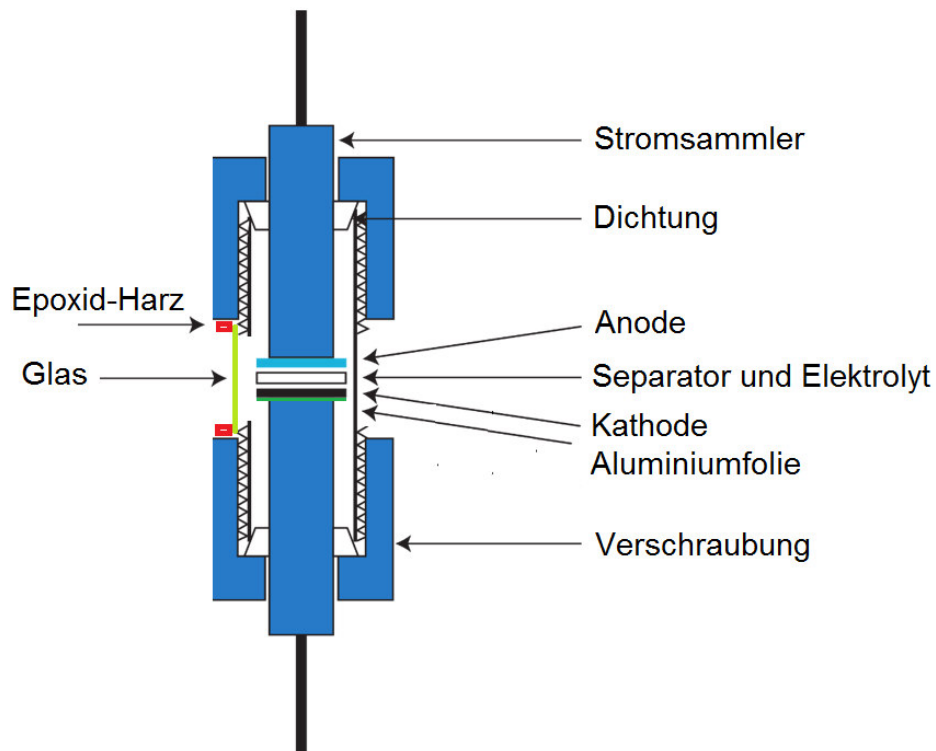


Abbildung 6: Entwickelte *in situ* Testzelle zur spektroskopischen Vermessung der Außenkante.

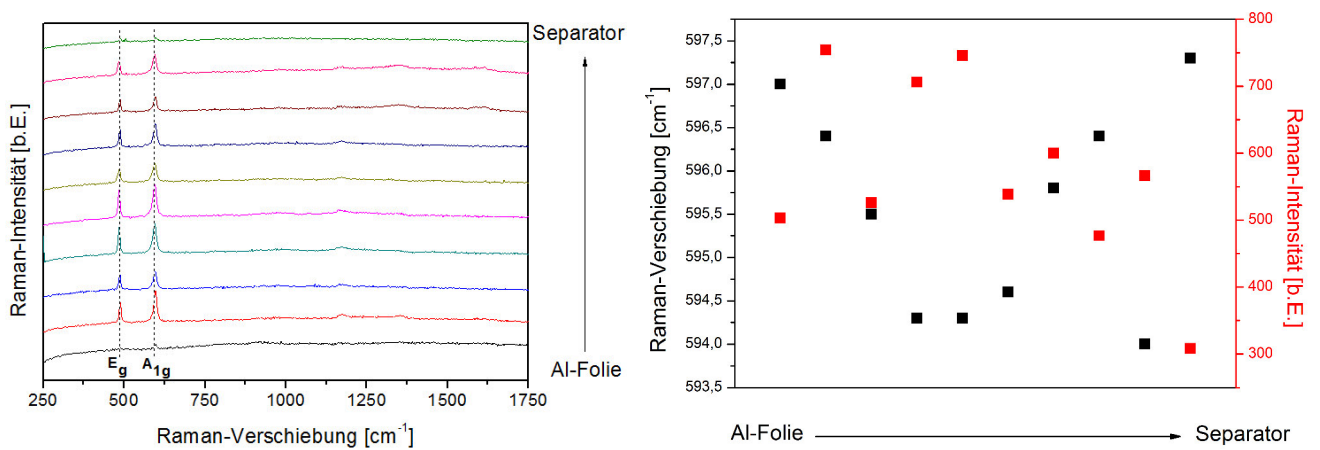


Abbildung 7: *In situ* Messungen in der entwickelten Zelle zur Messung der Außenkante einer deinterkalierten $\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$ -Komposit-Elektrode mit Lithium als Gegenelektrode. Links: Raman-Spektren. Rechts: Raman-Verschiebung sowie Raman-Intensität der A_{1g} -Bande von LiCoO_2 aus den gezeigten Spektren (Links).

3.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wird ein SSX 100ESCA Spektrometer der Firma Surface Science Laboratories Inc. unter Ultrahochvakuum Bedingungen verwendet. Die Anregung erfolgt über monochromatische Al K_{α} -Strahlung (Wellenlänge 8,34 Å, Spannung 9 kV). Die Größe des Messbereichs beträgt 0,25 mm x 1,00 mm. Um elektrische Aufladungen der untersuchten Proben zu minimieren, wird eine Elektronenkanone mit 0,5 eV eingesetzt. Alle Spektren haben eine Auflösung von 0,5 eV und werden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die XP-Spektren werden mithilfe des Programms Casa XPS 2.3.15 ausgewertet. Alle Bindungsenergien werden anhand des C1s Peaks bei 285 eV korrigiert. Die Fitanalyse der Spektren beinhaltet den Abzug eines Shirley-Untergrunds.

3.5 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren werden mit einem V-770 UV-Vis/NIR-Spektrometer (JASCO) aufgenommen. Es handelt sich um ein Zweistrahl-Photometer ausgerüstet mit einer Halogen- und einer Deuteriumlampe. Der Detektor besteht aus einer Photomultiplier-Röhre und einem Peltier-gekühlten PbS-Element. Zur Vermessung von Festkörperproben wird außerdem das Praying-Mantis-Zubehör (Harrick Scientific Products) eingesetzt. Die Spektren werden im Bereich von 200 bis 1000 nm mit einer Wellenlängengenauigkeit von $\pm 0,3$ nm (Vis) bzw. $\pm 1,5$ nm (NIR) und einer Wellenlängenstabilität von $\pm 0,05$ nm (Vis) bzw. $\pm 0,2$ nm (NIR) aufgenommen. Als Weißstandard dient KBr, das bei Raumtemperatur vermessen wird.

3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Kristallphasen der synthetisierten Proben wurden mit verschiedenen Geräten per Röntgenbeugung („X-Ray Diffraction“, XRD) überprüft. Das erste Geräte ist ein Pulverdiffraktometer Stadi P (Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt), welches von Frau Dr. Kathrin Hofmann (Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) betrieben wird. Es verfügt über eine $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Quelle (1,5406 Å, 40 kV, 40 mA) mit einem Ge(111)-Monochromator. Der Detektor ist ein Mythen1K (Fa. Dectris, Baden, Schweiz). Das zweite Gerät ist ebenfalls ein Pulverdiffraktometer Stadi P (Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt). Es verfügt über eine $\text{Mo K}_{\alpha 1}$ -Quelle (0,7093 Å) mit einem Ge(111)-Monochromator.

3.7 Atomlagenabscheidung (ALD)

Bei der verwendeten Anlage handelt sich um einen Eigenbau zur Abscheidung von Metalloxiden mittels thermischer Atomlagenabscheidung, die im Rahmen der Doktorarbeit von Sobel N. konzipiert und in Betrieb genommen wurde [SOB2015].

Zur Beschichtung der Gold-Nanopartiekl mit SiO_2 werden zwei Tropfen der Gold-Nanopartikel-Lösung auf ein Glasfaserfilterpapier (MN85/70 BJ, Macherey-Nagel) gegeben. Die Probe wird in den Reaktor gelegt. Dieser wird anschließend evakuiert und mit 200 ml/min N_2 gespült um Adsorbate zu entfernen. Der Basisdruck beträgt ca. 1,3 Torr (173,3186 Pa) und die Beschichtungstemperatur beträgt 60 °C. Während der Beschichtung werden abwechselnd die Präkursoren SiCl_4 (Sigma-Aldrich, 99,9 %) und destilliertes H_2O in den Reaktor eindosiert, welche durch den Unterdruck im Reaktor verdampfen. In jedem Halbzyklus wird Pyridin als Katalysator eingesetzt, welcher vor den Präkursoren eindosiert wird. Zur Stabilisierung wird nach der Eindosierung von Pyridin 5 s gewartet. Während der Halbzyklen ist der Reaktor abgeriegelt. Nach der Reaktionszeit von 60 s wird er geöffnet, um Nebenprodukte und überschüssigen Präkursor zu entfernen. Dazu

wird mit N₂ gespült. Es ergibt sich für die ALD eine typische zyklische ABAB-Abfolge.

Es werden Beschichtungen von Gold-Nanopartikeln mit drei verschiedenen Durchmessern (38, 53 und 75-80 nm) durchgeführt. Diese werden jeweils mit einer SiO₂-Schicht von 3, 4, 5, 7 und 10 nm beschichtet, was einer Zyklenzahl von 17, 22, 28, 39 und 56 entspricht.

3.8 IR-Spektroskopie

Für die Messungen wird ein FT-IR-Spektrometer Vertex 70 von Bruker mit einem permanent justierten ROCKSOLID Interferometer und KBr-Strahlenteiler (Spektralbereich 370-7500 cm⁻¹) verwendet. Als Detektor dient ein pyroelektrischer DLaTGS (deuterated L-alanine doped triglycene sulphate) Detektor (Spektralbereich: 250-12000 cm⁻¹, Raumtemperaturdetektor, Empfindlichkeit $D^* > 5 \times 10^8 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$). Die Auflösung ist 4 cm⁻¹ und die Messzeit beträgt 600 Scans.

4 Raman-Mikroskopie

Der Einsatz der Raman-Mikroskopie zur Untersuchung von Batterien unter Arbeitsbedingungen wird aufgezeigt. Frühere Studien haben das Potential der resonanzverstärkten Raman-Mikroskopie zur räumlich aufgelösten und *in situ* Analyse positiver Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien gezeigt [HAU2015, GRO2013, GROS2014, GRO2014, HEB2015]. Raman Mapping weist beispielsweise auf die Heterogenität von LiCoO_2 -Komposit-Elektroden (mit Aktivmaterial, Kohlenstoff und PVDF als Bindemittel) hin. Zu diesem Zweck zeigen die Darstellungen A-C in Abbildung 8, dass die Elektrode Bereiche enthält, die von dem Aktivmaterial bzw. Kohlenstoff dominiert werden [GRO2014, HEB2015]. Außerdem wurde das dynamische Verhalten von Komposit-Elektroden infolge der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen durch die Aufzeichnung von Raman-Flächen in Gegenwart des Elektrolyten (1M LiClO_4 in PC, Sigma-Aldrich, Batteriequalität) vor und nach elektrochemischen Zyklen demonstriert [GRO2014, HEB2015]. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Ladezustands von LiCoO_2 -Elektroden während der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen, welche mit *in situ* Raman-Mikroskopie untersucht werden kann [GRO2014, HEB2015]. Die beobachtete Intensitätsabnahme der LiCoO_2 A_{1g} -Mode wird auf eine erhöhte Abstoßung benachbarter CoO_2 -Schichten aufgrund der Deinterkalation von Lithium zurückgeführt. Es wird vorgeschlagen, dass ein solcher Ansatz die Überwachung des Ladezustands positiver Elektroden auch unter Arbeitsbedingungen (*operando*) der Batterie ermöglicht.

In diesem Kapitel wird zunächst das Raman Mapping einer Probenfläche und anschließend die Erweiterung des Raman-Mikroskops aufgezeigt und verglichen. Die Anwendung und Bewertung der Erweiterung erfolgt an alternativen Batteriematerialien (CeO_2 und Li_2MnO_3).

4.1 Abtastung einer Probenfläche (*Raman Mapping*)

Dieses Kapitel zeigt das Potential der Raman-Mikroskopie, ortsauflösende *in situ* Untersuchungen durchführen zu können, sowie deren Einsatz. Abbildung 8 zeigt *in situ* Raman-Daten einer LiCoO_2 -Komposit-Elektrode (LiCoO_2 , Kohlenstoff, PVDF), die unter Verwendung einer 532 nm-Laseranregung in Anwesenheit eines Elektrolyten (1 M LiClO_4 in PC, Sigma-Aldrich, Batteriequalität) untersucht wurde. Eine ortsauflösende Raman-Analyse wurde durchgeführt, indem Raman-Spektren an 9 Stellen mit einem Abstand von $2,5\text{ }\mu\text{m}$ voneinander aufgenommen wurden, wodurch eine Fläche von $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ der Elektrodenoberfläche abgetastet wurde. Zur Veranschaulichung zeigt Graphik D das Raman-Spektrum, das Punkt neun (unterer rechter Punkt) von Graphik C entspricht. Das Spektrum ist durch Raman-Signale gekennzeichnet, die von LiCoO_2 , Kohlenstoff und Elektrolyt herrühren. Die vermessene Elektrodenoberfläche in den Graphiken A-C von Abbildung 8 zeigen die integrierte Intensität der Streckschwingung (A_{1g}) und Abbildung 9 die integrierte Intensität der G-Bande des Kohlenstoffs. In dieser Darstellung repräsentieren die Farben die relative Intensität des integrierten Bereichs. In dem Spektrum in Graphik D in Abbildung 8 stammen die Signale bei 487 und 597 cm^{-1} von der O-Co-O-Biege- (E_g) und Co-O-Streckschwingung (A_{1g}) von LiCoO_2 , wohingegen die breiten Signale um 1350 und 1600 cm^{-1} der Defektbande (D-Bande) und der CC-Streckschwingung von Graphit (G-Bande) zugeordnet werden [BAD2008, GROS2014, JUL2000]. Alle anderen Signale werden dem Elektrolyten zugeordnet [GROS2014]. Die starken Elektrolytsignale resultieren aus dem Tränken der Elektrode mit dem Elektrolyten während den *in situ* Raman-Experimenten [GROS2014, GRO2013]. Es ist zu erwähnen, dass bei einer 532 nm-Laseranregung die Raman-Signale der Phononensignale (z.B. A_{1g}) resonant verstärkt werden [GROS2014]. Dies wird im nächsten Kapitel vertiefend diskutiert.

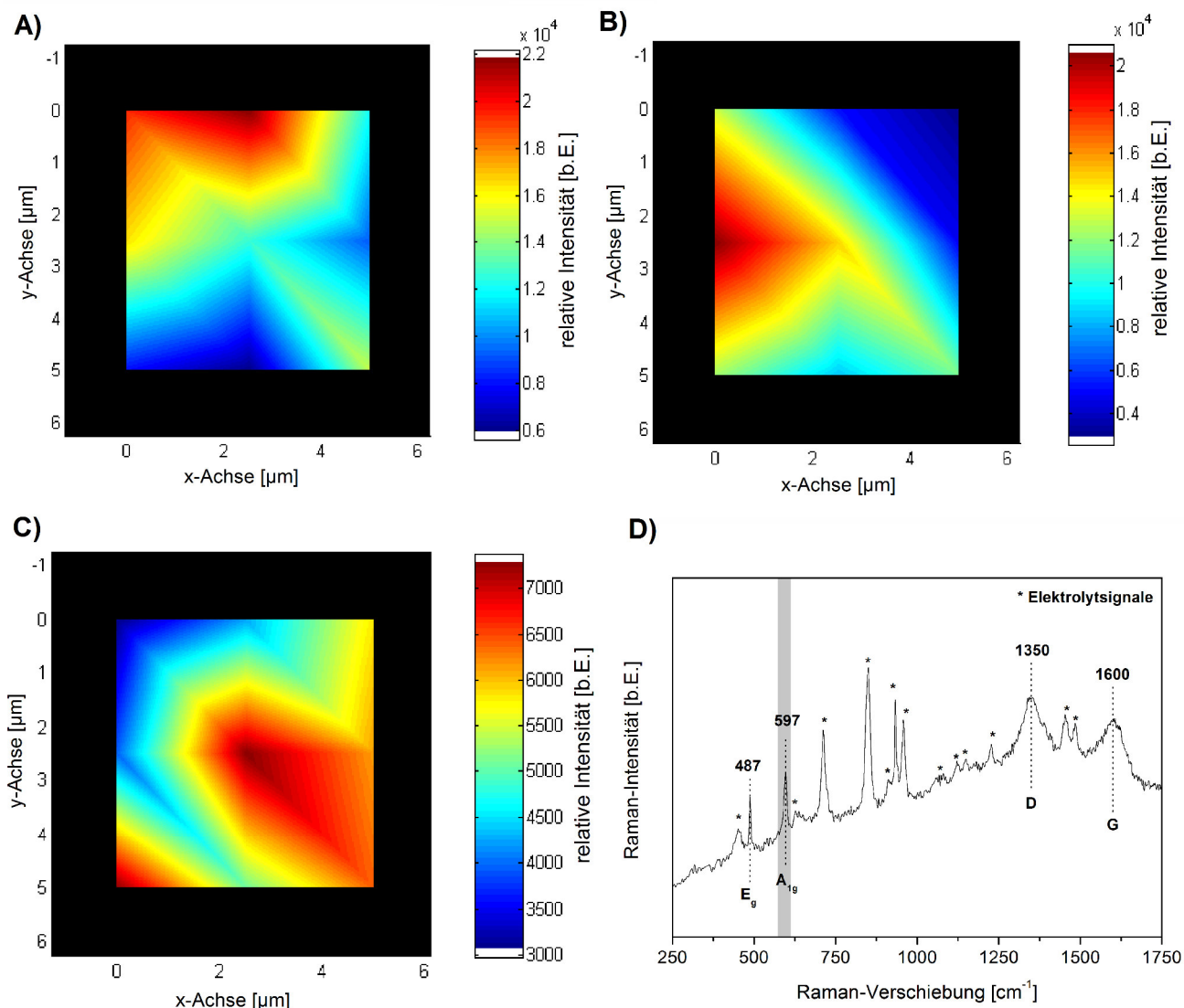


Abbildung 8: Interpolierte Darstellung der *in situ* Raman-Flächenmessung einer LiCoO_2 -Kathode. Gezeigt ist die integrierte Intensität des Raman-Signals von LiCoO_2 (A_{1g}) vor der Zyklisierung (A), nach einem Zyklus (B) und nach fünf Zyklen (C). Das Raman-Spektrum (D) zeigt den Punkt 9 ($x = y = 5 \mu\text{m}$) der vermessenen Fläche (C). Das integrierte Raman-Signal des LiCoO_2 ist grau unterlegt.

Zur Diskussion der Raman-Flächen der LiCoO_2 -Komposit-Elektrode ist die integrierte Intensität der Raman-Banden gezeigt. Die *in situ* Daten wurden in Gegenwart des Elektrolyten, jedoch vor dem Zyklieren erhalten (siehe Abbildung 8, Graphik A). Die chemische Zusammensetzung zeigt eine eher heterogene Verteilung über die Elektrodenoberfläche. Zu beachten ist, dass die entsprechenden integrierten Intensitäten des Kohlenstoffs (Abbildung 9) ein komplementäres Verhalten in Bezug auf die chemische Zusammensetzung zeigen, d.h. Bereiche, die mit Kohlenstoff angereichert sind, zeigen weniger LiCoO_2 und umgekehrt. Graphiken B und C in Abbildung 8 zeigen die *in situ* vermessene Elektrodenoberfläche nach einem (B) und fünf (C) CV-Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,3 mV/s. In Bezug auf Li_xCoO_2 entsprechen die Abbildungen dem ersten ($x = 0,99$) bzw. dem fünften lithiierten ($x = 0,94$) Zustand. Durch Vergleich mit der Darstellung vor dem ersten Zyklus (A) werden Änderungen in der räumlichen Verteilung der chemischen Zusammensetzung beobachtet, die auf die dynamische Natur der LiCoO_2 -Komposit-Elektrode unter elektrochemischen Bedingungen hinweisen. Über Änderungen in der lokalen Zusammensetzung von Komposit-Kathoden-Elektroden wurde bereits berichtet. Diese wurden auf eine Umlagerung des Additivs Kohlenstoff sowie auf die Bildung von Oberflächenfilmen während des Zyklierens zurückgeführt [KER2007]. Ein solches Verhalten wurde im Zusammenhang mit einer Verschlechterung der Batterie diskutiert, die auf den Verlust von Kontaktwiderständen zwischen Partikeln zurückzuführen ist [KER2007]. In Abbildung 8 lässt sich eine Auswirkung der Intensität des LiCoO_2 A_{1g} -Phononensignals bezogen auf die Zyklenzahl erkennen. Nach der ersten Lithium-Deinterkalation kommt es zu einer geringen Intensitätsabnahme im Vergleich zum ursprünglichen (lithiierten) Zustand. Für weitere Zyklen der De-/Interkalation von Lithium werden deutlich größere Änderungen beobachtet. Somit ist nicht nur die erste Deinterkalation mit deutlichen spektralen Änderungen verbunden, die mit der SEI-Bildung (SEI = Festelektrolyt-Grenzfläche) verbunden sein könnten, sondern auch Zyklen darüber hinaus. Itoh *et al.* haben *in situ* Raman-Experimente an LiCoO_2 -Dünnschichtelektroden während der ersten Deinterkalation bzw. Interkalation von Lithium durchgeführt, bei denen das Verschwinden bzw. Erscheinen der Phononbanden ohne andere spektrale Veränderungen gezeigt wurde [ITO1997]. Andererseits zeigten *ex situ* Raman-Spektren, die für LiCoO_2 -Komposit-Pulver mit abnehmendem Lithiumeinlagerungsgrad erhalten wurden, eine Abnahme der Raman-Verschiebung der Phononensignale aufgrund von Phasenänderungen von der ersten zur zweiten hexagonalen Phase, jedoch keine vergleichbare Intensitätsabnahme [INA1997]. Diese wird durch den Ausbau des Lithiums aus dem Kathodenmaterial begründet, was zu einer Verlängerung der c-Achse führt, da die CoO_2 -Abstoßung zunimmt. Dies führt zu kleineren Wellenzahlen mit Abnahme von x in Li_xCoO_2 . Dieser Aspekt wird in Kapitel 6 vertiefend diskutiert. Dagegen zeigt Abbildung 9, bezogen auf den Kohlenstoff, eine deutliche Intensitätsabnahme zum ursprünglichen Zustand. Bezogen auf eine diskutierte Umlagerung des Kohlenstoff könnte dies auf einen Verlust von Kontaktwiderständen und schließlich zur Verschlechterung der Batterie führen. Dies ist womöglich in Abbildung 8 an der Intensitätsabnahme des Phononensignals im fünften lithiierten Zustand zu erkennen.

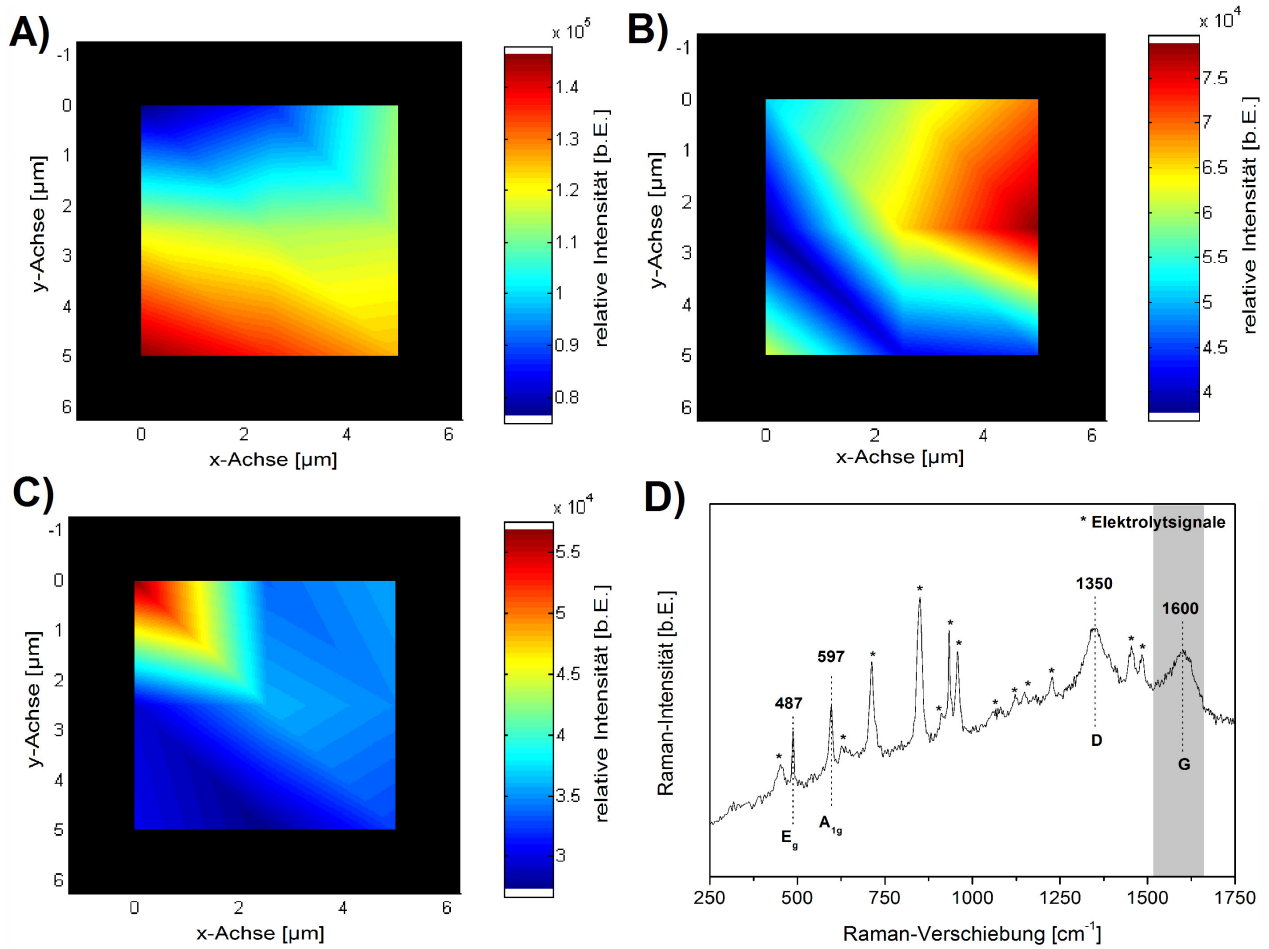


Abbildung 9: Interpolierte Darstellung der *in situ* Raman-Flächenmessung einer LiCoO_2 -Kathode. Gezeigt ist die integrierte Intensität des Raman-Signale des Kohlenstoffs (G-Bande) vor der Zyklierung (A), nach einem Zyklus (B) und nach fünf Zyklen (C). Das Raman-Spektrum (D) zeigt den Punkt 9 ($x = y = 5 \mu\text{m}$) der vermessenen Fläche (C). Das integrierte Raman-Signal des Kohlenstoffs ist grau unterlegt.

4.2 Imaging-Raman-Mikroskopie / Mehrkanal-Raman-Mikroskopie

Das Raman-Mikroskop wurde im Zuge dieser Arbeit erweitert, um *in situ* bzw. *operando* Messungen beispielsweise von Metalloxid-Materialien in Lithium-Ionen-Batterien effizienter durchführen zu können. Die Aktivität der Komposit-Kathode in einer Batterie kann sich mitunter innerhalb von Sekunden bis Minuten ändern. Ziel ist es, diese zeitliche Änderung zu erfassen und mit der zeitlichen Entwicklung, der Dynamik der Kathode, in Verbindung zu bringen. Anstelle eine Fläche abzutasten und einzelne Messungen aufzunehmen, soll die Möglichkeit alle Punkte dieser Fläche in einer einzelnen Messung aufnehmen zu können geschaffen werden. Diese Methodik soll schließlich auf ihr Vermögen ausgelotet und diskutiert werden. Abbildung 10 fasst das neu konzipierte Mehrkanal-Raman-Experiment zusammen. Dabei sind die Bauteile, die optimiert werden mussten, rot markiert.

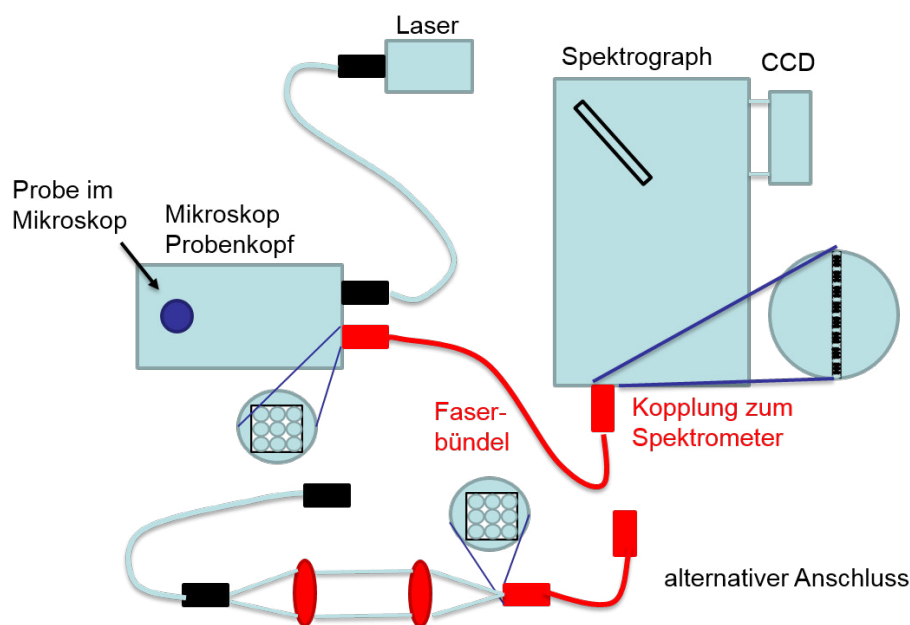


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des realisierten Mehrkanal-Raman-Experiments mit einer alternativen Anschlussmöglichkeit.

4.2.1 Mehrkanal-Raman-Aufbau

Wie zuvor aufgezeigt soll die *in situ/operando* Instrumentierung für räumlich-aufgelöste Analysen unter Arbeitsbedingungen erweitert werden, um die Untersuchung der Elektrodenheterogenität und ihrer Dynamik zu ermöglichen. Es soll ermöglicht werden die gezeigte Fläche in einer einzelnen Messung aufzunehmen, anstatt die Fläche mit mehreren Punkten abzutasten. Dies ist mit der Nutzung eines Faserbündels anstelle einer einzelnen Glasfaser im Detektionsweg des Raman-Mikroskops möglich [GIF1999]. Dadurch wird der vermessene Spot der Probe über die Objektive im Mikroskop auf die einzelnen Fasern im Bündel projiziert und durch das Spektrometer auf die CCD-Kamera fokussiert. Hierbei muss das rückgestreute Raman-Signal zunächst in das Faserbündel eingekoppelt werden. Anschließend wird es im Bündel von dem quadratischen Muster der Glasfasern in eine lineare Anordnung umsortiert, welche an das Spektrometer gekoppelt und auf die CCD-Kamera fokussiert wird (Abbildung 10, alternative Anschlussmöglichkeit). Abschließend werden die Signale getrennt ausgelesen.

Die Anzahl an Fasern, die genutzt werden können, ist abhängig von der Größe der Fasern und der Höhe der CCD-Kamera. Es standen eine CCD-Kamera der Firma Andor (DV420A-OE-134) und ein HoloSpec f/1.8i zur Verfügung. Die CCD-Kamera besitzt ein Array mit 1024 x 255 Pixel (26 x 26 μm Pixelgröße) und hat die Maße 26,6 x 6,6 mm. Durch die Höhe von 6,6 mm und einen Vergrößerungsmaßstab von 1,13 durch das Spektrometer kann die Höhe der Faser am Eingang des Spektrometers theoretisch 5,8 mm hoch sein. Im Spektrometer wird ein HoloPlexTM Gitter der Firma Kaiser Optical Systems inc. genutzt, mit einem Frequenzbereich von 100 bis 4375 cm^{-1} bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Dieses Gitter teilt den Frequenzbereich auf. Der niedrige Frequenzbereich wird im oberen Teil der CCD-Kamera und der höhere Frequenzbereich im unteren Teil der CCD-Kamera abgebildet (siehe Abbildung 16). Dadurch reduziert sich die theoretische Höhe der Faser am Eingang bei dem genutzten HoloPlexTM Gitter auf 2,9 mm. Bei Nutzung einer Faser (UV50/60/70, Kern/Mantel/Hülle) mit einem Durchmesser von 0,07 mm ist eine Anzahl von 41 Fasern möglich. Dies ergibt eine Höhe des linear angeordneten Faserbündels am Eingang des Spektrometers von 2,87 mm. Dies resultiert in der Nutzung von drei Pixeln pro Faser auf der CCD-Kamera. Es besteht eine kleine Abstandstrennung der Fasern durch Mantel und Hülle.

Es ergeben sich drei Aufgabenstellungen: Zunächst die Einkopplung in das Faserbündel, die Kopplung an das Spektrometer und zuletzt das Auslesen der CCD-Kamera (siehe Abbildung 10, rot markiert).

4.2.2 Einkopplung in das Faserbündel

Das Raman-Mikroskop beinhaltet, neben den beschriebenen Geräten, ein Mikroskop (Kaiser Optical Systems inc.), welches für das Einsammeln des Streulichts verwendet wird. Der kollimierte Laserstrahl wird zunächst über eine Glasfaser und ein Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Das gestreute Licht wiederum wird über das selbe Objektiv eingesammelt und über eine Glasfaser auf den Eintrittsspalt des Spektrometers geleitet. Streulicht, wie auch die Laserstrahlung, müssen gegebenenfalls außerdem das Glasfenster einer Testzelle passieren.

Die Einkopplung in das Faserbündel erfolgt mit zwei Linsen (Thorlabs GmbH)(siehe Abbildung 11). Die erste Linse kollimiert das Licht aus der Glasfaser des Mikroskops. Die zweite Linse fokussiert das Licht auf das Array des Faserbündels. Dies ist nötig, da zunächst eine Aufweitung des Streulichts vorgenommen werden muss. Folgend wird dieses auf die Dimensionen des Array des Faserbündels angepasst. Dies ermöglicht eine variable Nutzung eines Faserbündels, das durch die Zahl der Fasern in Abhängigkeit der genutzten CCD-Kamera limitiert ist. Baugruppe A in Abbildung 11 ist ein justierbarer aspherischer Kollimator mit einer AR beschichteten aspherischen Linse in einer Edelstahl-Zelle zum Parallelisieren von Licht aus einer Faser, FC/PC und FC/APC Kollimator (Thorlabs GmbH, $f = 7,5 \text{ mm}$, AR Coating 350-700 nm). Baugruppe B ist zur Fokussierung des kollimierten Lichts auf das Array des Faserbündels mit einer plano-konvexen Linse (Thorlabs GmbH, Material: N-BK7, AR Coating 350-700 nm, $f = 35 \text{ mm}$). Beide Linsen sind auf einer Montageplatte montiert. Baugruppe B kann über eine x,y-bewegliche Halterung positioniert werden. Durch diesen Aufbau kann die Strahlung kollimiert und fokussiert werden und die Strahlführung individuell beeinflusst werden. Hierdurch erhöht sich die Anzahl der optischen Elemente im Strahlengang und dadurch der Justageaufwand. Dieser Ansatz hat jedoch den Vorteil, dass die Sammlung des Streulichts und die Fokussierung auf das Array des Faserbündels auf dessen Größe einstellbar ist. Baugruppe C ist zum Einspannen und zur Positionierung des Faserbündels. Der Abstand zwischen Linse B und dem

Array des Faserbündels kann prinzipiell beliebig gewählt werden. Dies ermöglicht eine größere Flexibilität. Ein weiterer Vorteil ist außerdem, dass beide Linsen kommerziell erhältlich und unabhängig von der verwendeten Wellenlänge sind.

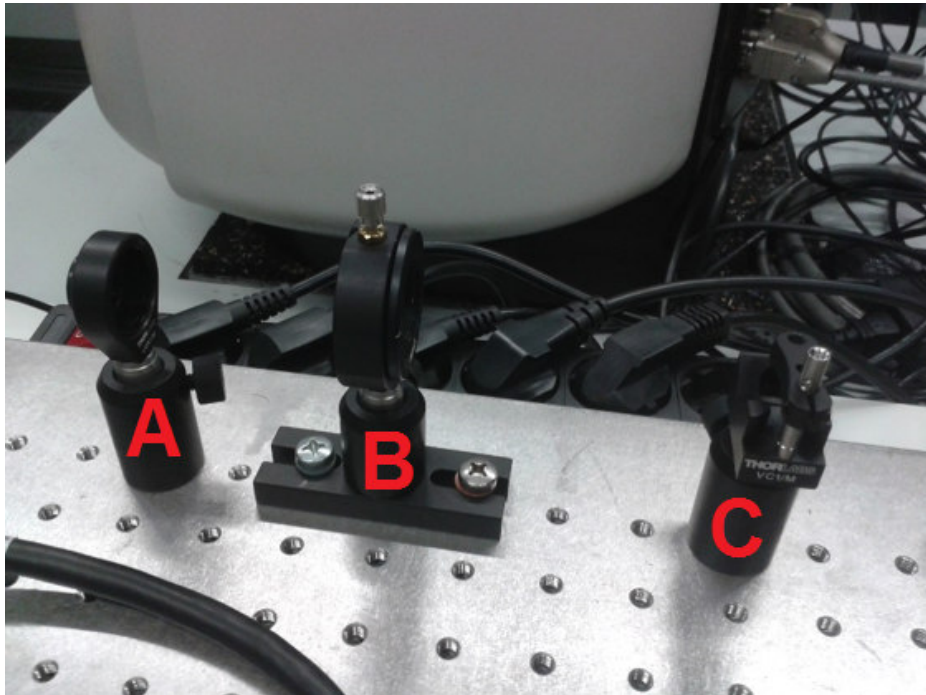


Abbildung 11: Aufbau zur Einkopplung in das Array des Faserbündels.

4.2.3 Kopplung mit dem Spektrometer

Die Kopplung an das Spektrometer erfolgt mit dem in Abbildung A1 (im Anhang) konzipierten Werkstücks. In dieses kann die Faser eingespannt werden und am Eingang des Spektrometers montiert werden. Dabei ist es wichtig, dass die Faser horizontal ausgerichtet ist. Abbildung 12 zeigt die erfolgreiche Installation der Fasern. Es kann gezeigt werden, dass durch Positionierung einer Argon-Lampe unter dem Objektiv des Mikroskops und nach Installation der Fasern die Einkopplung von Licht in das Faserbündel funktioniert. Es ist zu erkennen, dass die Einkopplung in alle neun Fasern gelingt.

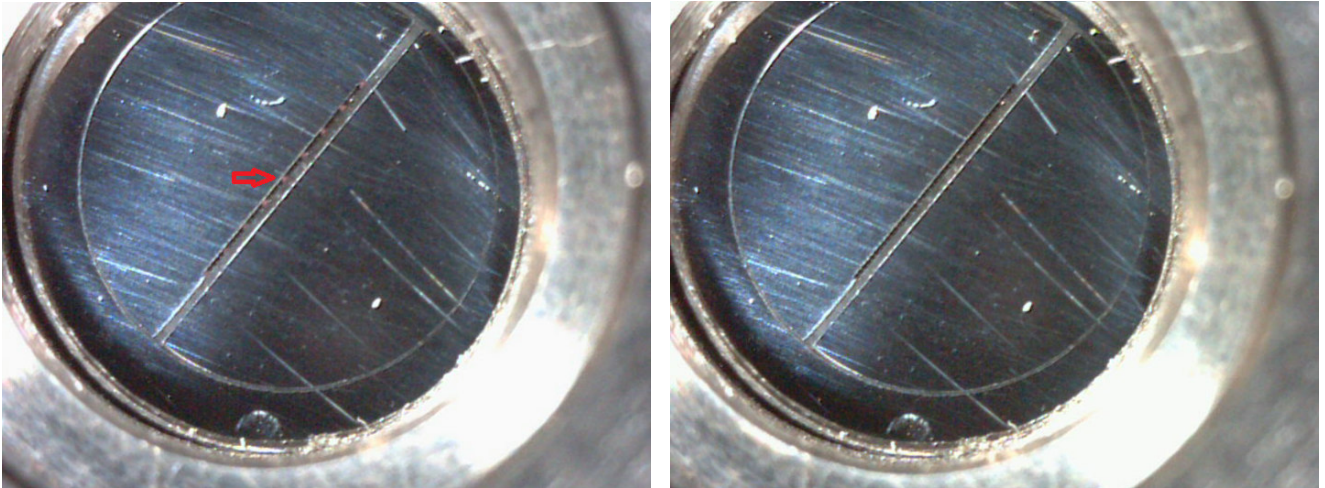


Abbildung 12: Lineares Ende des Faserbündels eingespannt in die Kopplung. Links: Lampe eingeschaltet. Rechts: Lampe ausgeschaltet.

4.2.4 Dimensionierung des Faserbündels

Nach der Berechnung der möglichen Anzahl an nutzbaren Fasern, muss diese Anzahl praktisch verifiziert werden. Abbildung A2 im Anhang zeigt die Zeichnung des zunächst gewählten Faserbündels mit 49 einzelnen Fasern (Fiberoptic Systems, Inc.), die rechteckig (Array, 7x7 Fasern) angeordnet sind. Genutzt wird eine Faser (UV50/60/70, Kern/Mantel/Hülle) mit einem Durchmesser von 0,07 mm am linearen Ende. Die Nutzung einer Faser (UV50/60, Kern/Mantel) mit einem Durchmesser von 0,06 mm am Array-Ende verringert den Abstand zwischen den einzelnen Fasern bei der Einkopplung und verringert die Totfläche zwischen den Fasern. In Abbildung 13 zeigt sich, dass die Fasern mit dem HoloPlexTM Gitter (Kaiser Optical Systems inc.) auf die CCD-Kamera fokussiert werden können. Es ist eine Kippung der einzelnen Fasern auf der CCD-Kamera zu beobachten. Bei Nutzung eines holographischen Gitters (Andor, low-frequency, $-111-2430\text{ cm}^{-1}$, 532 nm) für nur einen Frequenzbereich in Abbildung 14 zeigt sich diese Kippung nicht. Dies zeigt, dass es durch Nutzung zweier verkippter holographischer Gitter im HoloPlexTM Gitter zu dem nicht waagerechten Auftreffen auf die CCD-Kamera kommt. Diese Kippung muss bei der Nutzung des HoloPlexTM Gitters und bei der Auslesung der CCD-Kamera berücksichtigt werden. Des Weiteren zeigt sich in Abbildung 13 das die Trennung der einzelnen Fasern durch Überlagerungen erschwert ist.

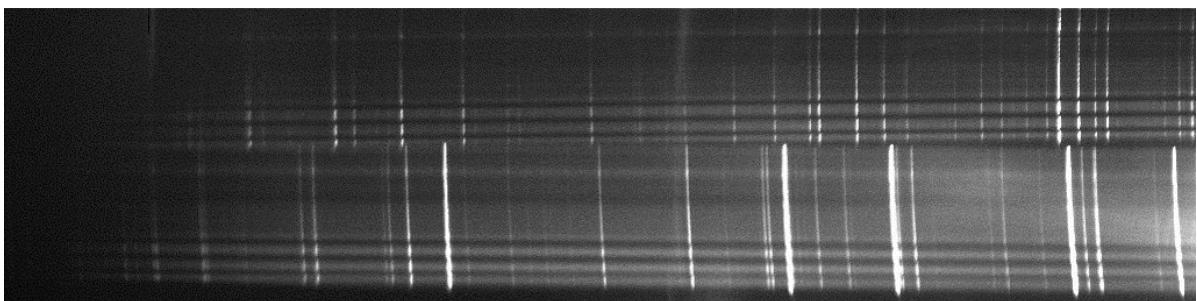


Abbildung 13: CCD-Aufnahme des Faserbündels mit 49 Fasern (HoloPlexTM Gitter).

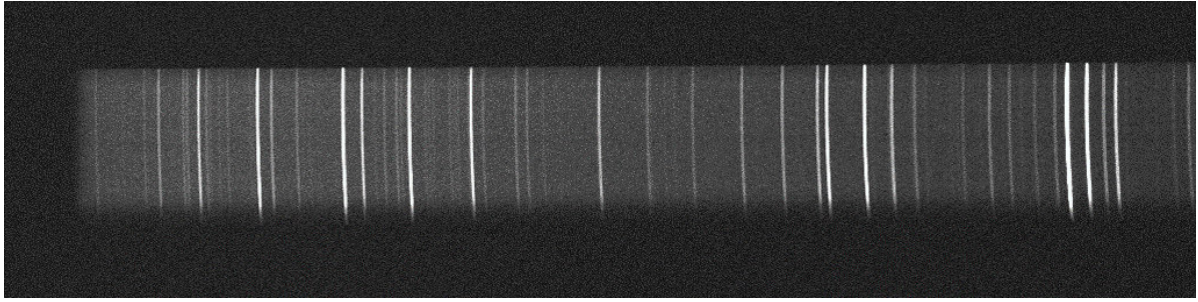


Abbildung 14: CCD-Aufnahme des Faserbündels mit 49 Fasern (holographisches Gitter, niedriger Frequenzbereich).

Diese Problematik der Trennung lässt sich vereinfachen, indem weniger Fasern im Faserbündel genutzt werden. In Abbildung 15 ist die Zeichnung des reduzierten Faserbündels (Fiberoptic Systems, Inc.) dargestellt. Es werden neun einzelne Fasern genutzt, die in der linearen Anordnung vor der Einkopplung in das Spektrometer, durch drei zusätzliche Blindfasern räumlich getrennt sind. Dies ergibt eine Höhe von 2,31 mm des Faserbündels und eine Höhe von 2,61 mm auf der CCD-Kamera. Dies ermöglicht die Trennung der Fasern auf der CCD-Kamera (siehe Abbildung 16). Schlussendlich lassen sich sieben Fasern auf der genutzten CCD-Kamera getrennt auslesen. Die genutzte Spotgröße lässt sich über das Kamerabild des Lasers auf der Probenoberfläche abschätzen. Bei einer Spotgröße von circa $18,2\ \mu\text{m}$ ergibt sich eine Spotgröße für eine einzelne Faser von circa $5\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 17).

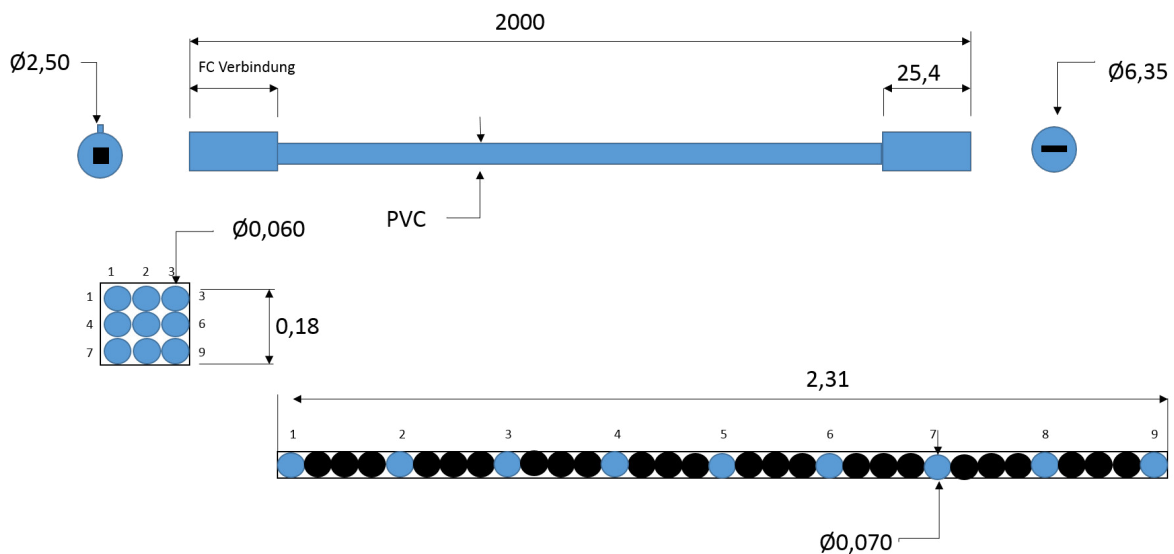


Abbildung 15: Technische Zeichnung des Faserbündels mit 9 Fasern. Einheiten in mm.

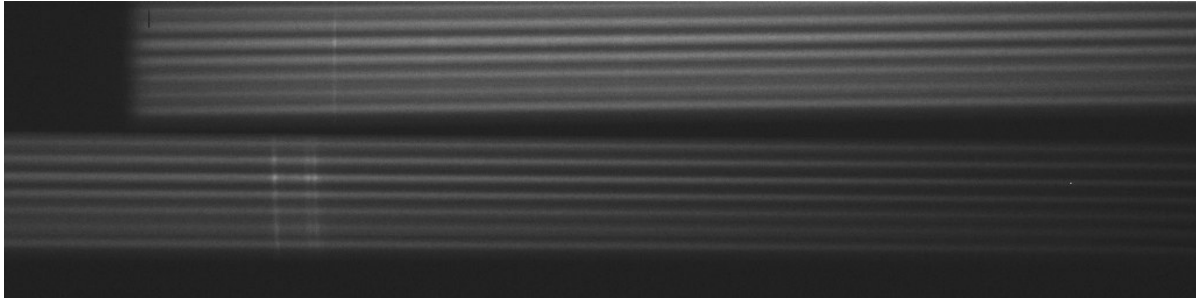


Abbildung 16: CCD-Aufnahme des Faserbündels mit 9 Fasern (HoloPlexTM Gitter).

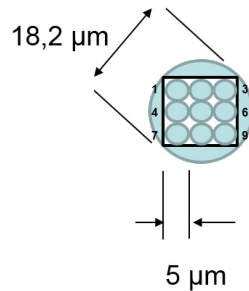


Abbildung 17: Abschätzung der Spotgröße des Faserbündels mit 9 Fasern.

4.2.5 Ansteuerung und Auslesung der CCD-Kamera

Als nächster wichtiger Schritt muss für die Ansteuerung und das Auslesen der CCD-Kamera eine passende Prozedur erfolgen. Dies gelingt mit dem Programm Solis von Andor. Die CCD-Kamera ermöglicht verschiedene Auslesemöglichkeiten (full vertical binning, single-track, multi-track, random multi-track, full image, image). In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit des Random Multi-Track-Auslesens genutzt. Mit dieser Methode lassen sich für beide Frequenzbereiche jeweils individuelle Binnings zum Auslesen der CCD-Kamera festlegen. In Abbildung 16 ist für die Frequenzbereiche eine unterschiedlich starke Kippung zu beobachten, welche zu jeweils eigenen Binnings führt. Diese sind in Abbildung 18 dargestellt. Im normalen Raman-Experiment mit einer Glasfaser wird ein Binning von $\Delta 19$ Pixel (niedriger Frequenzbereich) und $\Delta 17$ Pixel (hoher Frequenzbereich) zur Auslesung der Raman Signale genutzt. Dagegen ergibt sich in der Erweiterung mit dem Faserbündel durch die Verkippung und die Überlappung der Fasern zur getrennten Auslesung ein Binning von $\Delta 4$ Pixel für den niedrigen Frequenzbereich und $\Delta 7$ Pixel für den hohen Frequenzbereich.



Abbildung 18: CCD-Multi-Track-Aufnahme des Faserbündels mit 9 Fasern (HoloPlexTM Gitter).

4.2.6 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt über eine Argon-Lampe und Cyclohexan. Zunächst wird die Wellenlängen-Achse durch die bekannten Emissionslinien der Argon-Lampe kalibriert. Anschließend wird durch Vermessung von Cyclohexan die Laserwellenlänge bestimmt. In Abbildung 19 ist beispielhaft das Raman-Spektrum der Argon-Lampe im niedrigen Frequenzbereich mit den zur Kalibrierung genutzten Signalen und die dazugehörige Fit-Kurve gezeigt.

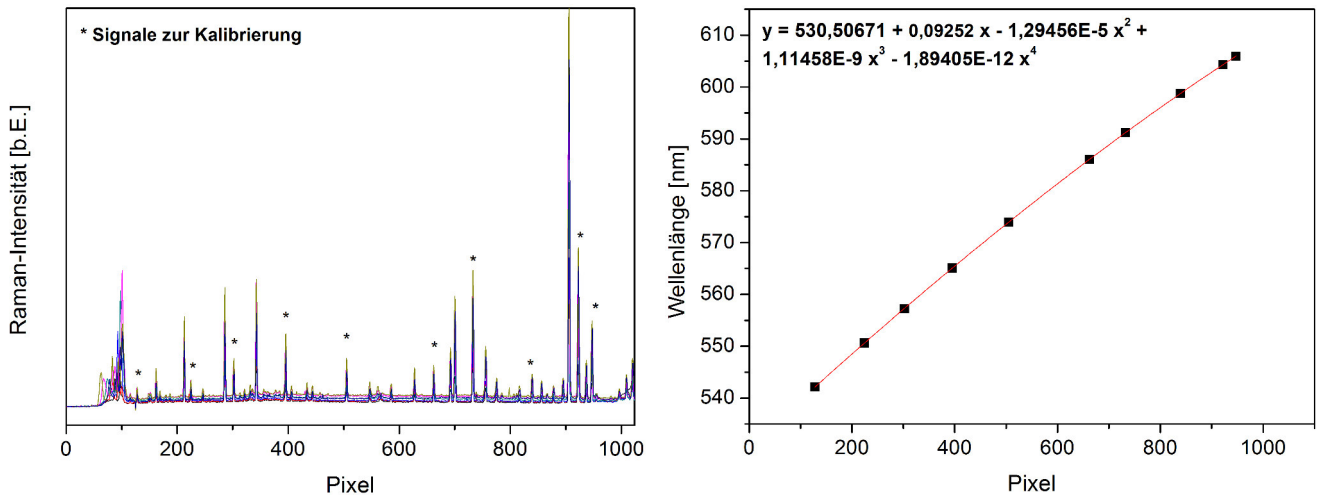


Abbildung 19: Kalibrierung der Wellenlängen-Achse mit der Argon-Lampe. Links: Raman-Spektrum der Argon-Lampe und der genutzten Peaks (*). Rechts: Fit-Kurve mit dazugehöriger Fit-Funktion.

Auch muss die Intensität der einzelnen Fasern zueinander korrigiert werden. Es wird eine Korrektur angewandt, da die zentralen Fasern besser durch die Optik fokussiert werden als die am Rande der linearen Anordnung. Die Korrektur erfolgt mit Hilfe der Argon-Lampe. Es wird ein relativer Faktor aus den Intensitätsunterschieden der Argon-Signale generiert, der auf die Raman-Spektren angewandt wird (siehe Tabelle 5). Die Fokussierung des Signals aus der vierten Faser wird relativ gesehen am Besten auf die CCD-Kamera fokussiert. Die Signale aus den anderen Fasern werden dazu relativ faktorisiert. Die Intensitätsunterschiede nach der Korrektur können durch die Unebenheit der Probe hervorgerufen werden (siehe Abbildung 20). In der linken Graphik von Abbildung 20 ist ein Raman-Spektrum von CeO_2 dargestellt. In der rechten Graphik ist beispielhaft das Signal der F_{2g} -Bande von CeO_2 einer Mehrkanal-Messung korrigiert. Typische Schwankungen der Intensität einer Faser liegen im Bereich von 20 Counts. Beim Abtasten einer Fläche ohne Faserbündel wird stets eine neue Fokussierung am neuen Messpunkt durch die mögliche Unebenheit der Probe vorgenommen. Dies ist bei dem Faserbündel nicht möglich, da alle Fasern im Bündel stets den gleichen Abstand zur Probe aufweisen. Die Signalunterschiede bei einer homogenen Probe nach Intensitätskorrektur könnten die Oberflächenbeschaffenheit der Probe andeuten.

Tabelle 5: Relative Intensitätskorrektur der Raman-Spektren mit Hilfe der Argon-Lampe. Aufgelistet sind die Korrekturfaktoren für die einzelnen Fasern im Bündel.

Faser	Korrekturfaktor
2	1,66
3	1,10
4	1,00
5	1,20
6	1,09
7	1,24
8	1,50

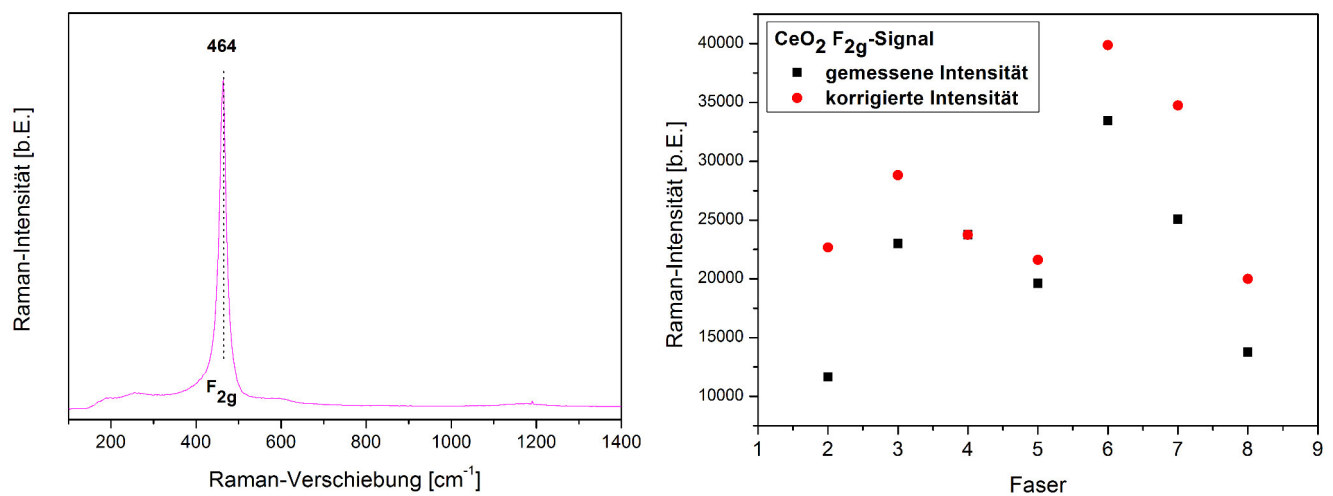


Abbildung 20: Links: Raman-Spektrum von CeO_2 . Rechts: Relative Intensitätskorrektur der Raman-Spektren mittels Argon-Lampe am Beispiel des CeO_2 . Gezeigt ist die Intensität des korrigierten und unkorrigierten F_{2g} -Signals von CeO_2 . Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 532 nm Laseranregung aufgenommen.

4.2.7 Anwendung an Metalloxid-Materialien für Lithium-Ionen-Batterien (CeO_2 und Li_2MnO_3)

Die Anwendbarkeit des Mehrkanal-Raman-Experiments soll in diesem Abschnitt an CeO_2 und Li_2MnO_3 dargestellt und validiert werden.

Anwendung an CeO_2

Ceroxid ist ein wichtiges Metalloxid, welches z.B. als Sauerstoff-Puffer in der Auto-Abgas Behandlung Einsatz findet. Andere Anwendungen sind als aktiver Träger in katalysierten Reaktionen, Anwendung in Brennstoffzellen sowie als Photokatalyst [SCH2018]. Der Katalysator ist die wichtigste Einheit für Autos zur Erreichung der gesetzlichen Anforderungen für emissionsarme Standards. Cer(IV)-oxid-Materialien stehen im Mittelpunkt vieler Untersuchungen [MON2016]. Großes Interesse besteht dabei in deren katalytischen Aktivität. Durch seine oxidischen Formen und aufgrund des Redoxwechsels ($\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$) kann Ceroxid als Sauerstoffspeicher fungieren. Auch zeigt goldbeladenes CeO_2 schon bei Raumtemperatur katalytische Aktivität. Dabei ist die Rolle des Goldes während der CO-Oxidation Gegenwart der aktuellen Diskussion [SCH2018]. Die Reaktion wird beeinflusst von der Partikelgröße und der Verteilung des Goldes. CeO_2 ist in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Hess etabliert und soll daher zur Validierung und als Indikator, um die Möglichkeiten des Mehrkanal-Raman-Aufbaus zu bewerten, genutzt werden. In dieser Arbeit wird die Oberfläche

von reinem polykristallinen CeO_2 mittels Raman-Spektroskopie vermessen. Raman-Spektroskopie ist eine wertvolle Methode um polykristallines CeO_2 zu untersuchen [SCH2018]. Es können die charakteristischen Eigenschaften der Probe analysiert werden. Das Raman-Spektrum im Bereich zwischen 200 und 1200 cm^{-1} von Cerdioxid wird diskutiert. Das dominierende Signal ist das F_{2g} -Signal, welches die Schwingung der CeO_8 -Einheit beschreibt. Diese ist charakteristisch für Verbindungen, die in der Fluorit-Struktur kristallisieren und bildet bei Laserquellen der Raman-Spektroskopie im sichtbaren Bereich die intensivste Bande. In Raman-Spektren der Mehrkanal-Messung in Abbildung 21 (links) ist die F_{2g} -Bande bei 464 cm^{-1} von CeO_2 deutlich zu erkennen. Außerdem können in Abbildung 21 (rechts) Signale bei 250, 600 und 1170 cm^{-1} beobachtet werden. Die Signale können einer Oberflächenschwingung, den Defektbanden und der 2LO-Schwingung von Ceroxid zugeordnet werden [SCH2018, FIL2018]. Die Defektbanden sind laut Literatur auf Fehlstellen im Ceroxidkristall zurückzuführen. Des Weiteren geht die Bande bei 1170 cm^{-1} auf die 2LO-Bande des Cerdioxids zurück [WU2010]. Es wird außerdem davon ausgegangen, dass durch Sauerstofffehlstellen die Bande bei 600 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird und eine zweite Bande zwischen 540 und 560 cm^{-1} auftritt [WU2010, DAN2012, LEE2011].

Es zeigt sich, dass bei CeO_2 , als guter Raman-Streuer, Raman-Spektren in den einzelnen Fasern messbar sind. Es lassen sich prägnante Details im Raman-Spektrum des Ceroxid beobachten. Somit bietet es sich an CeO_2 im weiteren Vorgehen mittels der Mehrkanal-Raman-Spektroskopie unter *in situ* Bedingungen zu vermessen und über mehrere Punkte simultan zeitaufgelöste Untersuchungen zu tätigen. Dadurch lässt sich eine Fläche des CeO_2 simultan untersuchen.

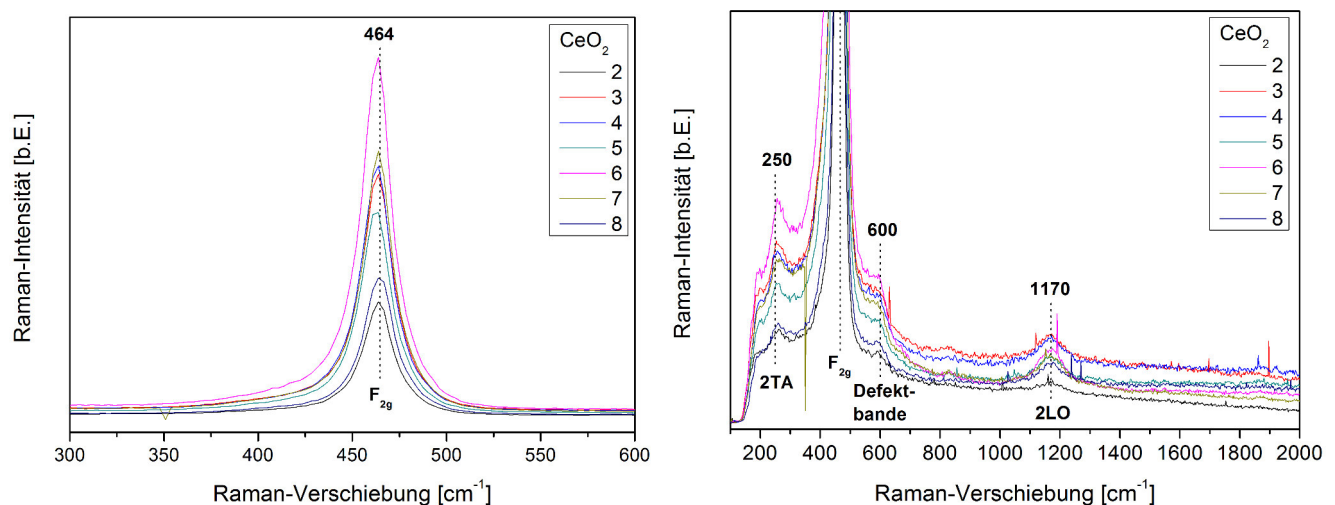


Abbildung 21: Mehrkanal-Raman-Spektren von CeO_2 nach Intensitätskorrektur. Links: Gezeigt ist die F_{2g} -Bande von CeO_2 . Rechts: Detail-Darstellung um die F_{2g} -Bande. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 532 nm Laseranregung aufgenommen.

Anwendung an Li_2MnO_3

Li_2MnO_3 ist wie auch LiCoO_2 , LiNiO_2 oder $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ein mögliches Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Manganoxide wie MnO_2 oder die ternär lithiierte Verbindung Li_xMnO_y werden als mögliche Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien genannt [BAD2008]. Die zwei- bzw. dreidimensionalen Kristallstrukturen der Manganoxide erlauben die Interkalation fremder Spezies, wie Lithium-Ionen, in ihre Tunnelstruktur bzw. Zwischenräume. Neben den guten elektrochemischen Eigenschaften könnten sie vor allem wegen der ökonomischen und ökologischen Vorteile gegenüber Cobalt und Nickel basierenden Materialien im Vorteil sein [BAD2008]. Li_2MnO_3 besitzt eine höhere spezifische Kapazität als 200 mAh/g und ist ebenfalls ein vielversprechendes Kathodenmaterial. Viele Strukturuntersuchungen wur-

den an diesem Material vorgenommen. Es gehört zur Raumgruppe C2/m und hat eine kubisch dichteste gepackte (ABC...) Schichtstruktur, wobei Lithium und Mangan-Atome die Plätze 2b und 4g besetzen [STR1988]. Boulineau *et al.* haben gezeigt, dass Li_2MnO_3 eine große Anzahl an Fehlern besitzt und Lithium und Mangan-Atome vermischt sind [BOU2009]. Mittels Raman-Spektroskopie ist es einfach zwischen den verwandten Strukturen von Lithium-Manganoxiden zu unterscheiden [BAD2008]. Anhand der Gruppen-Theorie lassen sich drei Raman-aktive Moden vorhersagen, nämlich $2A_g + B_g$ [BAD2008]. Diese lassen sich im Raman-Spektrum (Abbildung 23) bei 435, 490 und 610 cm^{-1} beobachten. Mit diesem zweiten Anwendungsbeispiel soll die Möglichkeit ausgelotet werden Li_2MnO_3 mit der Mehrkanal-Raman-Spektroskopie zu vermessen und ggf. Zyklierungen des Materials mittels Raman-Spektroskopie zu analysieren.

Abbildung 22 zeigt den Einfluss des Lasers auf die Probe. Die linke Graphik zeigt das Lichtbild des Mikroskops von Li_2MnO_3 bei Nutzung einer Laserleistung von 0,8 mW. Die rechte Graphik zeigt das Lichtbild des Mikroskops von Li_2MnO_3 bei Nutzung einer Laserleistung von 6 mW. Die Probe wird wie LiCoO_2 bei einer Laserleistung über 1 mW beschädigt. Dies schränkt die *in situ* Vermessung ein, da eine geringe Leistung eine längere Messdauer bedingt, damit Raman-Signale mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis erlangt werden. Die Raman-Spektren in der linken Graphik in Abbildung 23 zeigen die Messungen im normalen Raman-Experiment (Einzelfaser) und die Messungen mit dem Faserbündel. Die erwähnten Signale sind zu erkennen. Das Material kann mit dem Mehrkanal-Aufbau vermessen werden. In der rechten Graphik in Abbildung 23 sind die Einzelmessung und die summierten Intensitäten der Mehrkanal-Messung dargestellt. Die Messzeit durch Verlust an Signal ist erhöht gegenüber einer Einzelmessung. Eine 133-fach längere Messzeit ist notwendig, um eine summierte Raman-Intensität der Fasern aus dem Faserbündel im Vergleich zum normalen Raman-Experiment (Einzelfaser) zu detektieren. Dies erschwert die Nutzung im *in situ* Betrieb.

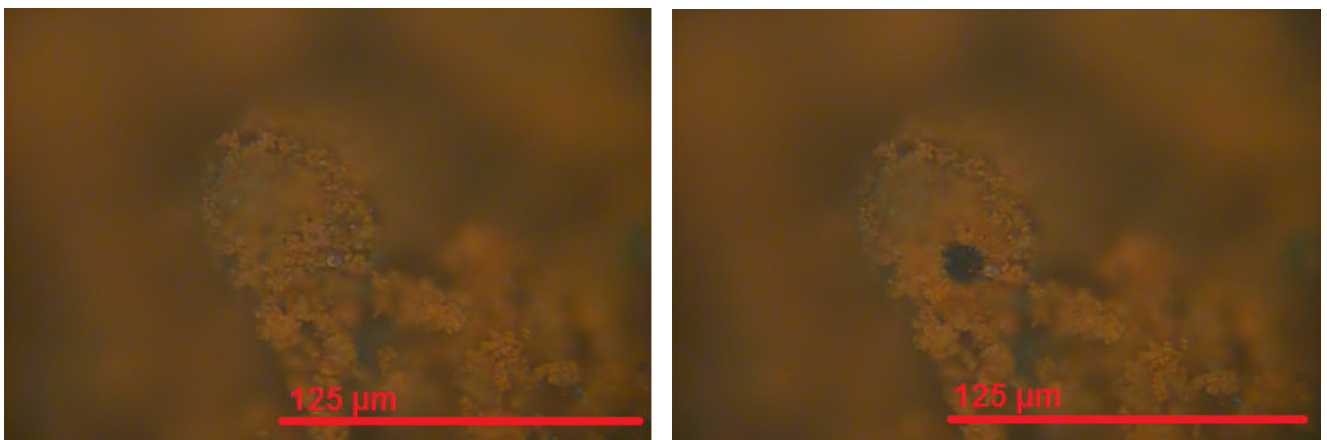


Abbildung 22: Lichtbild des Mikroskops von Li_2MnO_3 . Links: Ohne Laserschädigung (Laserleistung: 0,8 mW). Rechts: Mit Laserschädigung (Laserleistung: 6 mW).

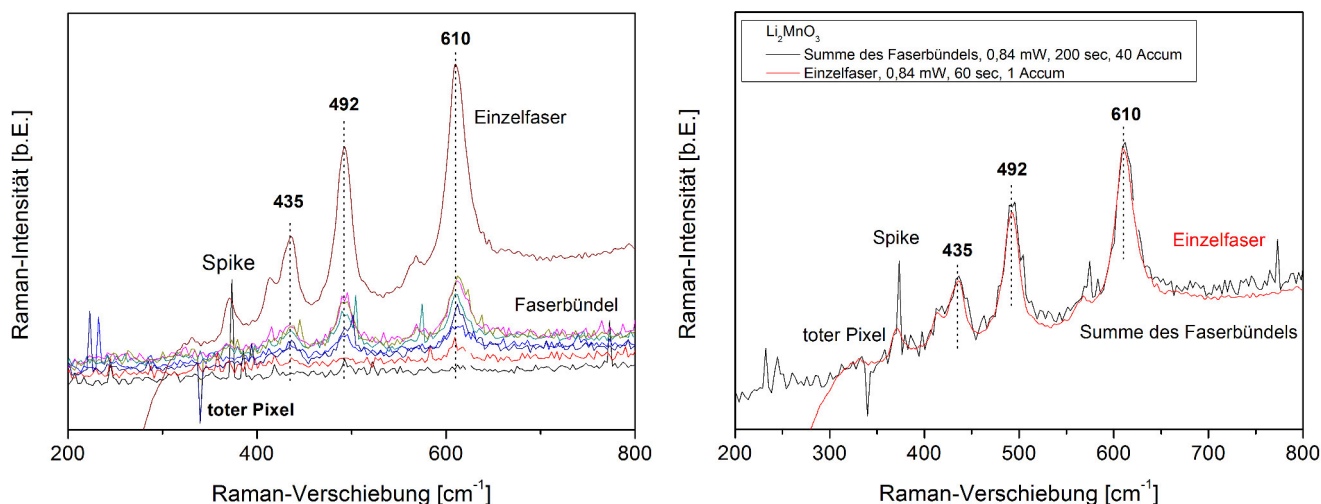


Abbildung 23: Raman-Spektren von Li_2MnO_3 . Links: Spektren der Einzelfaser und der einzelnen Fasern des Faserbündels. Rechts: Spektren der Einzelfaser und der summierten Intensitäten des Faserbündels. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 532 nm Laseranregung aufgenommen.

4.2.8 Beurteilung des Aufbaus

Um die getroffenen Maßnahmen des Mehrkanal-Raman-Aufbaus bewerten zu können, werden nachfolgend Größen definiert, anhand derer sich der Mehrkanal-Raman-Aufbau und der Raman-Mikroskop-Aufbau miteinander vergleichen lassen.

Die erste Größe ist die Raman-Intensität bei der Detektion der Streustrahlung. Sie ist abhängig von der Einkopplung in das Faserbündel und dem Auslesen der CCD-Kamera. Aufgrund der Geometrie des Arrays von dem Faserbündel ergibt sich ein Verlust an Intensität. Bei der Einkopplung besteht Leerfläche zwischen den einzelnen Fasern. Außerdem wird die Streustrahlung in mehrere Fasern fokussiert anstatt nur in eine Faser. Das Auslesen der einzelnen Fasern, wie zuvor diskutiert, resultiert in einem kleineren Auslesebereich durch die Trennung der einzelnen Fasern im Gegensatz zur Auslesung einer einzelnen Faser. Zunächst kann gezeigt werden, dass die Trennung und Auslesung von sieben einzelnen Fasern mit dem zur Verfügung stehenden System möglich ist. Durch Auslesen des gesamten Bereichs der beiden Frequenzbereiche (Zwei Kanal-Auslesung) kann in Abbildung 24 gezeigt werden, dass durch die Einkopplung in das Faserbündel und Auslesen des gesamten Bereiches auf der CCD-Kamera im Gegensatz zur Nutzung einer einzelnen Glasfaser ein Verlust entsteht. Beim Vergleich der Raman-Intensitäten der Argon-Lampe zeigt sich ein Verlust von circa zwei Drittel. Zusätzlich entsteht ein Verlust an Intensität durch die getrennte Auslesung der einzelnen Fasern beim Faserbündel auf der CCD-Kamera (siehe Abbildung 25). Es entsteht ein deutlich größerer Verlust von über 80 %. Eine zukünftige Anordnung der Fasern im Array könnte die Leerfläche zwischen den Fasern verringern, indem sechs Fasern kreisförmig um eine zentrale Faser angeordnet werden anstatt quadratisch. Dadurch könnte sich ein geringerer Verlust ergeben.

Ein zweites Kriterium ist die Reproduzierbarkeit. Sie kann am Beispiel von CeO_2 in Abbildung 26 gezeigt werden. Es lassen sich vergleichbare Mehrkanal-Raman-Messungen durch erneutes Anfahren der Messstelle erzielen. Das erneute Anfahren eines Messspots durch die Stage (Auflösung $0,1 \mu\text{m}/\text{Schritt}$, Reproduzierbarkeit $0,75 \mu\text{m}$) des Mikrokops ermöglicht eine präzise Ansteuerung der Probenoberfläche und es lassen sich mehrere Flächen nacheinander erneut vermessen. Dies ist ein wichtiger Aspekt im Zuge der *in situ* bzw. *operando* Untersuchung.

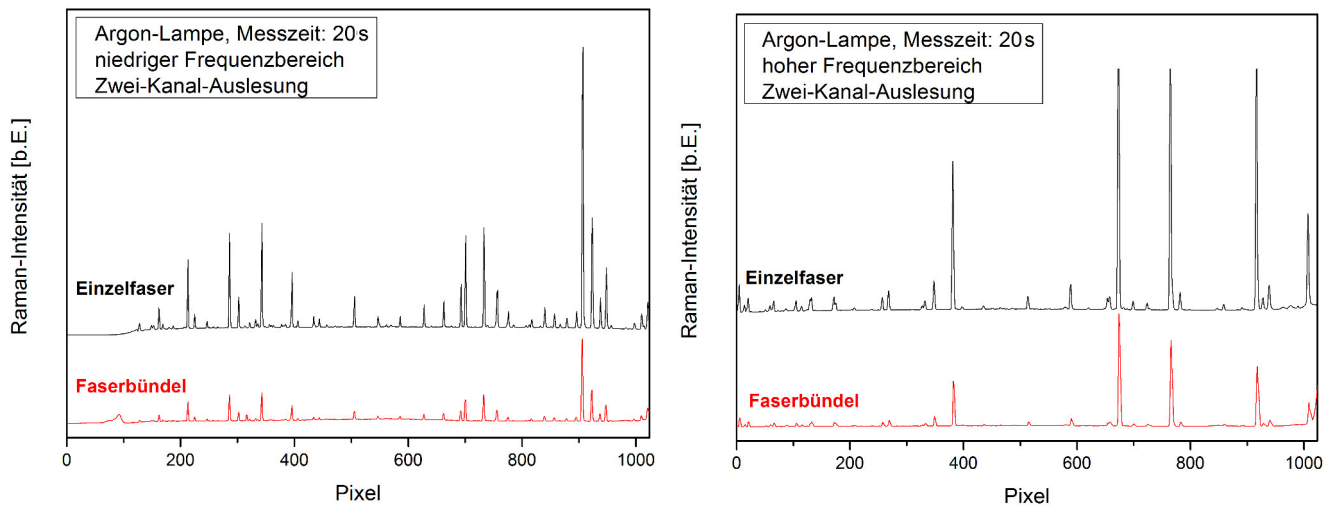


Abbildung 24: Zwei Kanal-Auslesung der CCD-Kamera mit der normalen Faser und dem Faserbündel. Links: Niedriger Frequenzbereich. Rechts: Hoher Frequenzbereich.

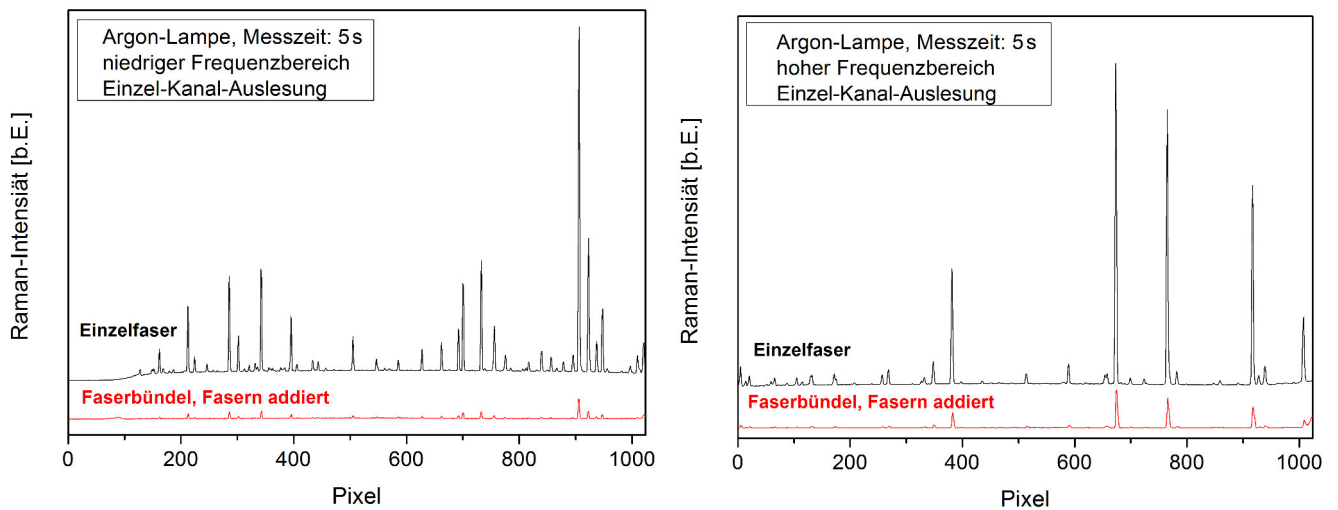


Abbildung 25: Auslesung der CCD-Kamera mit der normalen Faser und Addition der einzelnen Fasern des Faserbündels. Links: Niedriger Frequenzbereich. Rechts: Hoher Frequenzbereich.

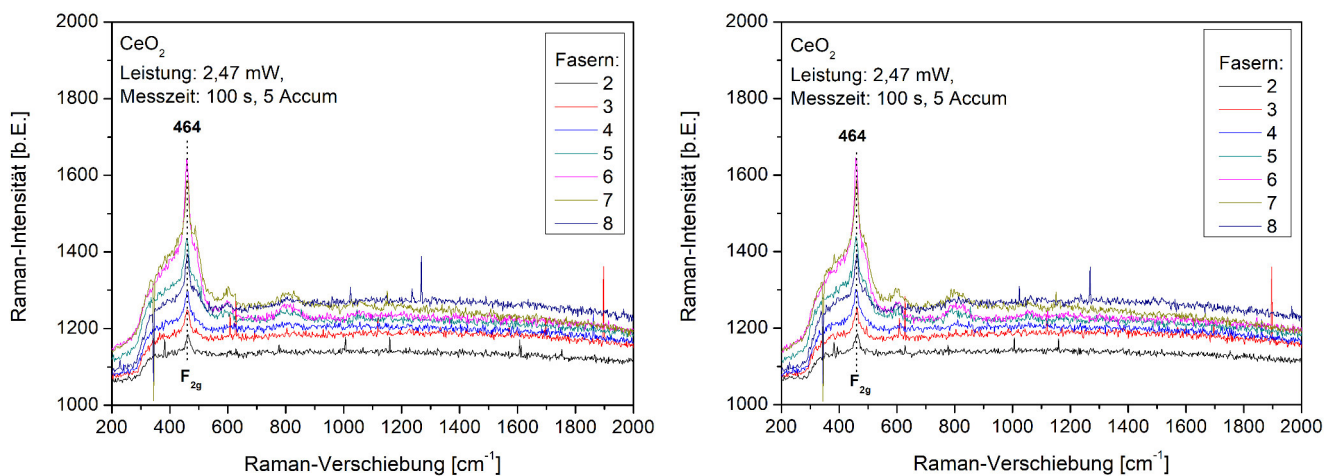


Abbildung 26: Reproduzierbarkeit durch Anfahren des Messspots durch die Stage des Mikroskops. Links: Erste Messung. Rechts: Zweite Messung nach erneutem Anfahren des Messspots.

Die dritte Größe ist die bereits in der Anwendung an Li_2MnO_3 diskutierte Messzeit. Der hohe Verlust an Streustrahlung resultiert in einer deutlich verlängerten Messzeit gegenüber dem Raman-Mapping, sodass sich eine Analyse im *in situ* bzw. *operando* Betrieb als schwierig erweist. Bedingt durch die definierten Größen lassen sich, im Vergleich zur Einzelfaser, Mehrkanal-Raman-Messungen durchführen und analysieren. Jedoch, dem hohen Verlust an Streustrahlung geschuldet, lassen sich bisher keine Messungen im angestrebten Sekunden- oder Minuten-Takt durchführen. Träge bzw. pausierbare Systeme könnten Einsatzmöglichkeiten für den Mehrkanal-Raman-Aufbau darstellen. Für Dynamiken in Lithium-Ionen-Batterien sind Punktmessungen geeigneter.

4.3 Schlussfolgerung

Die im ersten Abschnitt gewonnenen Ergebnisse demonstrieren das Potential der *in situ* Raman-Mikroskopie für ein detailliertes Verständnis von Lithium-Ionen-Batterien, insbesondere zur orts aufgelösten Untersuchung von Kathodenmaterialien hinsichtlich der chemischen Verteilung, der Dynamik während der De-/Interkalation. Es wird eine Analyse von LiCoO_2 -Komposit-Elektroden mit einer heterogenen Verteilung der chemischen Zusammensetzung über die Elektrodenoberfläche, die sich während der elektrochemischen Zyklierung ändert, ermöglicht.

Ein diskutierter Nachteil des Raman-Mapping ist die zeitliche Aufnahme der Raman-Spektren. Das Experiment muss pausiert bzw. gestoppt werden, um die Spektren nacheinander aufzunehmen und während der Messungen einen möglichst gleichen Zustand des Systems zu behalten. Es bleibt ungewiss, wie sich ein Experiment, während die Messung pausiert wird, verändert. Jedes Spektrum liefert somit möglicherweise einen zeitlichen Versatz zum Vorhergegangenen und Nachfolgenden. Um dynamische Experimente sauber durchführen zu können, bietet sich, mit Einschränkungen, die Mehrkanal-Raman-Messung an.

Der Einsatz der geschaffenen Mehrkanal-Erweiterung des Raman-Mikroskops wurde gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Erweiterungen zur Raman-Mikroskopie, wie Faserbündel und CCD-Auslesung, erfolgreich umgesetzt werden konnten, sodass mit Hilfe der benutzten Mehrkanal-Raman-Spektroskopie reproduzierbare Experimente durchgeführt werden können. Es wurde gezeigt, wie die Einkopplung in das Faserbündel funktioniert und die Auslesung der CCD-Kamera erfolgt. Die Erweiterung des Aufbaus konnte im Zuge der Reduzierung des Faserbündels vereinfacht werden. Aus der Reduzierung der Faseranzahl auf neun einzelne Fasern folgt eine Verringerung der Dimension des Arrays. Dadurch kann die Einkopplung direkt am Probenkopf des Mikroskops erfolgen. Die in dieser Arbeit genutzte Messspotgröße lässt sich prinzipiell durch Justage des Objektivaabstands zur Probe variieren. Somit kann die Größe der einzelnen Messspots der Fasern individuell und maßgeschneidert zur jeweiligen Fragestellung eingestellt werden.

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in Abhängigkeit der genutzten Probe der Einsatz im *in situ* bzw. *operando* Raman-Experiment, durch lange Messzeiten, eingeschränkt ist. Damit kommt es bei der Mehrkanal-Raman-Spektroskopie auf das Material und die gewünschte Zeitauflösung an. Eine Probe mit hohem Streuquerschnitt lässt sich möglicherweise unter *in situ* bzw. *operando* Bedingungen untersuchen. Ein anderes Anwendungsgebiet könnten stationäre Systeme darstellen.

5 Multi-Wellenlängen Raman-Spektroskopie

Die Raman-Streuintensität von Materialien hängt u.a. von dem Raman-Querschnitt, der Eindringtiefe des Lasers und der Selbstabsorption ab. Der Resonanz-Raman-Querschnitt und die Absorption der Rayleigh- und der Streustrahlung variieren stark mit der Anregungswellenlänge. Dies führt zu Raman-Intensitäten, die von der Anregungswellenlänge auf komplexe Weise abhängen und einzigartige Signaturen für verschiedene Verbindungen bilden [YE2011]. In diesem Kapitel werden zunächst die Signaturen für eine Vielzahl von Aktivmaterialien untersucht und der Nutzen eines Multi-Wellenlängen-Ansatzes zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien demonstriert.

5.1 Studie von Kathodenmaterialien

Der Resonanz-Raman-Effekt, welcher auftritt, wenn die Wellenlänge des Anregungslasers in die Nähe eines elektronischen Übergangs kommt, kann dafür herangezogen werden, um *operando* Raman-Spektroskopie während des Batteriezykluses durchzuführen. Dies ist von Gross *et al.* an dem für Kathoden bedeutsamen Aktivmaterial LiCoO_2 durch die Verwendung einer Anregungswellenlänge von 532 nm und 514 nm, welche nahe dem t_{2g} - e_g -Übergang des Cobalts (~ 591 nm) in der Festkörperphase gelegen ist, demonstriert worden [GROS2014]. Damit die Ausnutzung der Resonanzverstärkung eine generell anwendbare Methode zur Analyse jedes beliebigen Materials darstellt, ist prinzipiell ein durchstimmbarer Laser notwendig, mit dem individuell die Anregungswellenlänge an einen elektronischen Übergang des Materials angepasst werden kann. In dieser Arbeit wurden verschiedene Anregungswellenlängen 256,7, 385, 514 und 632 nm, zur Auslotung einer Verstärkung, an verschiedenen Elektrodenmaterialien genutzt.

Es wurde nachgewiesen, dass die Raman-Mikroskopie *in situ* Experimente von Lithium-Ionen-Batterien mit einer räumlichen Auflösung im Mikrometerbereich ermöglicht [BAD2008, STA2014]. Bisher haben nur wenige Studien über die Resonanz-Raman-Effekte zur Charakterisierung positiver Elektrodenmaterialien der geschichteten Strukturen für Lithium-Ionen-Batterien berichtet, d.h. LiCoO_2 [GROS2014], $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ [LEI2005], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [KER2007] und $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [DOK2002]. Neben der Arbeit von Gross *et al.* sind keine systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit des Resonanzverhaltens von der Anregungswellenlänge bekannt [GROS2014].

5.1.1 LiCoO_2

In Abbildung 27 sind die Raman-Spektren von LiCoO_2 mit den Anregungswellenlängen 256,7, 385, 514 und 632 nm dargestellt. Die beiden Raman-aktiven Signale (486 cm^{-1} für E_g und 595 cm^{-1} für A_{1g}) [INA1997] sind in den Spektren des durch den Pechini-Prozess synthetisierten LiCoO_2 -Pulvers deutlich erkennbar. Das UV-Vis-Spektrum in Abbildung 28 legt nahe, dass die Raman-Spektroskopie unter resonanten Bedingungen durchgeführt wird. Gross *et al.* haben, wie bereits diskutiert, das Auftreten eines Resonanz-Raman-Effekts von LiCoO_2 gezeigt [GROS2014]. Durch Variation der Anregungswellenlänge von 632 nm zu 532 nm zeigten die Autoren eine Zunahme des A_{1g}/E_g -Verhältnisses der integrierten Signale unter resonanten Bedingungen von 0,9 zu 2,3. Dementsprechend können Obertöne und Kombinationsbanden im Spektrum auftreten [HAU2015]. Die gebildeten A_{1g}/E_g -Verhältnisse aus Abbildung 27 von 0,5 und 1,65 zeigen ein vergleichbares Verhalten für die Wellenlänge 632 und 514 nm. Zusätzlich ist eine Zunahme des Verhältnisses für die Wellenlänge 385 nm zu 5,3 festzustellen. Für die Wellenlänge 256,7 nm sinkt das Verhältnis auf 0,4. Demnach ist eine Resonanzverstärkung der A_{1g} -Bande bei $\sim 595\text{ cm}^{-1}$ für die Wellenlängen 385 und 514 nm zu beobachten. Neben den Raman-aktiven Signalen sind noch weitere kleinerer Signale um 1170 cm^{-1} zu beobachten. Das Signal bei 1170 cm^{-1}

wurde von Gross *et al.* dem ersten Oberton der A_{1g} -Schwingung des LiCoO_2 zugeordnet [GROS2014]. Die Detailansicht in Abbildung 27 zeigt den Obertonbereich zwischen 900 und 1500 cm^{-1} . Es sind mehrere Banden bei 980 , 1070 , 1170 , 1360 cm^{-1} und eine breite Bande um 1320 cm^{-1} ersichtlich. Die Zuordnung der Raman-Banden baut auf der Arbeit von Gross *et al.* auf [GROS2014]. Für die Wellenlänge $256,7\text{ nm}$ sind keine Obertöne zu beobachten. Die zu beobachtenden Banden bei 1070 und 1360 cm^{-1} bei einer Anregungswellenlänge von $256,7\text{ nm}$ unter nicht resonanten Bedingungen werden auf Oberflächenspezies bzw. Verunreinigungen zurückgeführt und werden in Abschnitt 5.2 näher diskutiert. Ungeklärt blieben bisher in der Literatur die Zuordnung verschiedener Raman-Banden um den ersten Oberton bei 1170 cm^{-1} der A_{1g} -Schwingung von LiCoO_2 [GROS2014]. Es ist zunächst eine zunehmende Verstärkung der Obertöne 980 und 1170 cm^{-1} von der Wellenlängen 632 nm über die Wellenlänge 514 nm zur Wellenlänge 385 nm zu beobachten. Das Auftreten von Obertönen bei der Wellenlänge 632 nm lässt eine Präresonanz vermutet. Das Auftreten von Obertönen der beiden Raman-aktiven Banden des LiCoO_2 wurden in der Arbeit von Gross *et al.* nicht beobachtet. In Tabelle 1 in Kapitel 2.1.1. ist die Charaktertafel der Raumgruppe des LiCoO_2 dargestellt. Aus der Multiplikationstabelle der Punktgruppe D_{3d} lassen sich die in Tabelle 6 gezeigten Obertöne als Raman-aktiv bewerten. Dazu zählen neben den Obertöne der beiden Raman-aktiven Grundschrwingungen (A_{1g} und E_g), die der IR-aktiven Schwingungen (A_{2u} und E_u), die der inaktiven fundamentalen Schwingungen (A_{2g} und A_{1u}) und Kombinationsbanden ($A_{1g} \times E_g$ und $A_{2u} \times E_u$). Das Signal bei 980 cm^{-1} kann dem Oberton der E_g -Schwingung des LiCoO_2 zugeordnet werden. Die sehr schwache Bande bei 1070 cm^{-1} für die Anregungswellenlängen 385 , 514 und 632 nm unter Prä-/Resonanz-Bedingungen kann einer Kombinationsbande der E_g - und A_{1g} -Schwingungen zugeordnet werden. In Abbildung 28 ist ein IR-Spektrum von LiCoO_2 dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt nach Rao *et al.* und Julien C. [RAO2002, JUL2000]. Das intensivste Signal bei 595 cm^{-1} und die Schulter bei höheren Wellenzahlen wird dabei der $\nu(\text{MO}_6)$ -Schwingung einer CoO_6 -Einheit zugeordnet (A_{2u}). Dabei wird postuliert, dass das Signal bei 595 cm^{-1} dem Cobalt an seiner zugeordneten Stelle herrührt und die Schulter bei 653 nm durch Cobalt-Ionen hervorgerufen werden, die in einer oktaedrischen Lücke in einer Lithium-Ebene sitzen. Das Signal bei 526 cm^{-1} wird der $\delta(\text{O-C-O})$ -Schwingung (E_u) zugeordnet. Damit kann das Signal im Obertonbereich in Abbildung 27 bei 1170 cm^{-1} neben dem ersten Oberton der A_{1g} -Schwingung auch den ersten Oberton der A_{2u} -Schwingung darstellen. Daneben kann die breite Bande um 1320 cm^{-1} auch dem Oberton der IR-aktiven Grundschrwingungen (A_{2u}) zugeordnet werden und zudem zeigen, dass unter Resonanz-Bedingungen Fehlordnungen der Cobalt-Ionen in LiCoO_2 beobachtet werden können. Dem Signal bei 980 cm^{-1} kann neben dem Oberton der E_g -Schwingung des LiCoO_2 ebenfalls der Oberton der E_u -Schwingung zugeordnet werden und die sehr schwache Bande bei 1070 cm^{-1} kann auch eine Kombinationsbande der A_{2u} - und E_u -Schwingung darstellen. Das Signal bei 1242 cm^{-1} bei einer Anregungswellenlänge von 385 nm kann bisher im Rahmen dieser Arbeit nicht zugeordnet werden. Möglicherweise könnte das Signal einem Oberton einer inaktiven fundamentalen Schwingung (A_{2g} und A_{1u}) zugeordnet werden. Die Zuordnungen der Obertöne sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Annahme des Resonanz-Raman-Effekts in LiCoO_2 wird gestützt durch den Austausch von Cobalt durch Nickel in Abschnitt 5.1.2.

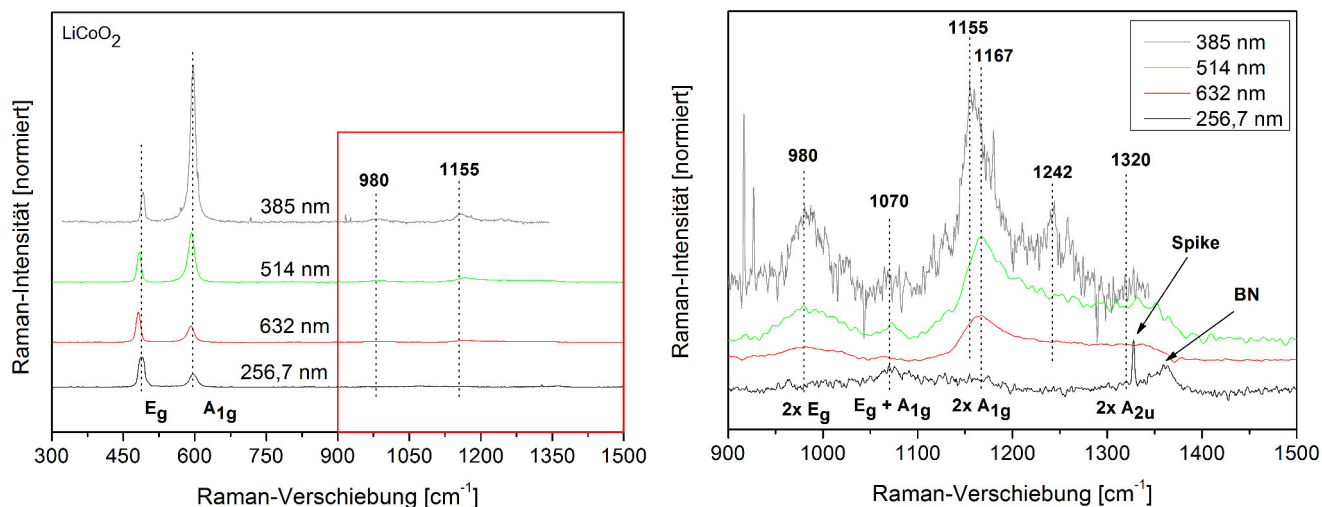


Abbildung 27: Normierte Raman-Spektren von LiCoO_2 mit den Anregungswellenlängen 256,7, 385, 514 und 632 nm. Die Spektren sind auf das E_g -Signal normiert. Links: Übersichtsspektrum. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs (Im linken Bereich rot markiert). Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet. Das vermessene Spektrum mit der Wellenlänge 256,7 nm zeigt ein Spike-Signal und ein Signal von Rückständen an BN durch die Fokussierung.

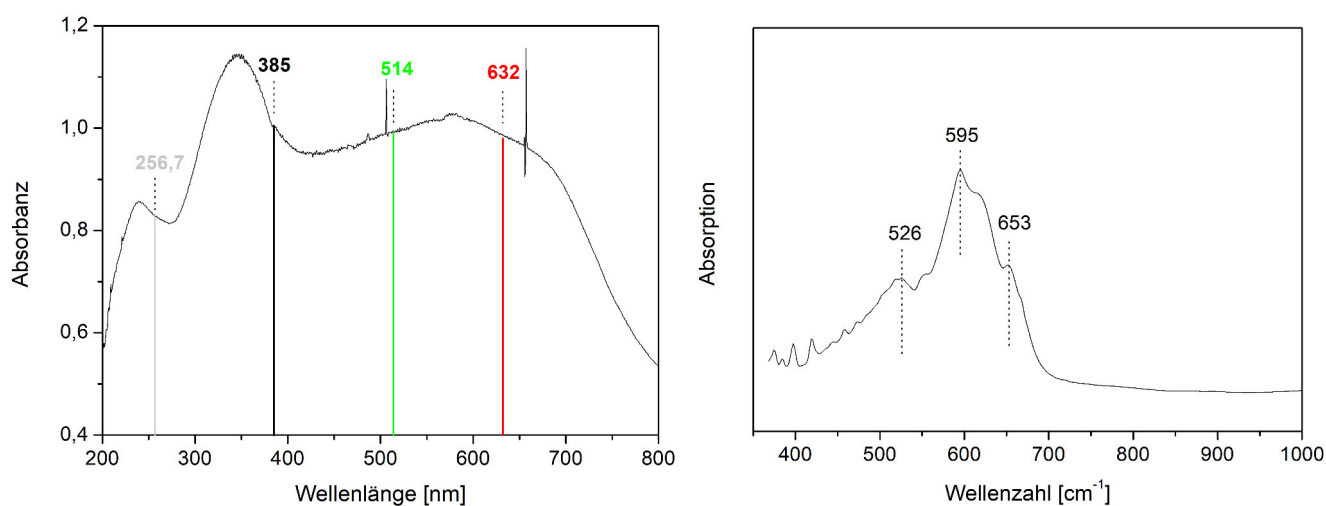


Abbildung 28: Links: UV-Vis Spektrum von LiCoO_2 . Eingezeichnet sind die genutzten Laserwellenlängen. Rechts: IR-Spektrum von LiCoO_2 (Referenz: KBr).

Tabelle 6: Multiplikationstabelle der Punktgruppe D_{3d} . Dargestellt sind die Raman-aktiven Kombinationen.

	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
A_{1g}	A_{1g}		E_g			
A_{2g}		A_{1g}	E_g			
E_g	E_g	E_g	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$			
A_{1u}				A_{1g}		E_g
A_{2u}					A_{1g}	E_g
E_u				E_g	E_g	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$

Tabelle 7: Zuordnung der Obertonsignale zu den fundamentalen Schwingungen von LiCoO_2 .

Oberton [cm^{-1}]	Zuordnung
980	E_g und E_u
1070	$A_{1g} \times E_g$ und $A_{2u} \times E_u$
1170	A_{1g} und A_{2u}
1242	$A_{2g}?$ und $A_{1u}?$
1320	A_{2u}

5.1.2 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$

In Abbildung 29-32 sind die Raman-Spektren von LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), vermessen mit den Wellenlängen 256,7, 385, 514 und 632 nm, dargestellt. In den linken Graphiken ist für alle Wellenlängen eine Abnahme der Raman-Intensität und eine Raman-Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit steigendem Nickelgehalt zu erkennen. In den rechten Graphiken sind das Verschwinden der Obertöne durch Substitution von Cobalt durch Nickel zu beobachten. Bei LiNiO_2 wird angenommen, dass das Material im low-spin Zustand mit der elektronischen Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^1$ vorliegt [ROU1995]. Dies führt zu einer Jahn-Teller-Verzerrung. Dabei kommt es zur Aufspaltung der beiden Orbitale ($3d_{z^2}$ und $3d^{x^2-y^2}$) im entarteten e_g -Zustand [CHE2011, CHU2005]. Die Substitution durch Nickel beeinflusst damit möglicherweise den für die Resonanz diskutierten t_{2g} - e_g -Übergang des Cobalts (~ 591 nm). Der Resonanz-Raman-Effekt nimmt durch die teilweise Verzerrung der Geometrie der Mischoxiden zunächst ab und in reinem LiNiO_2 ist er nicht mehr zu beobachten. In den linken Graphiken lässt sich eine Rot-Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen und eine Intensitätsabnahme der fundamentalen Raman-aktiven Schwingungen feststellen. Dies ist in der Abbildung 33 und der Abbildung 34 für die Wellenlängen 256,7 und 514 nm dargestellt. Es ist eine lineare Änderung der Raman-Verschiebung in Abhängigkeit des Nickelgehalts in den Verbindungen festzustellen. Durch einen linearen Fit der Raman-Verschiebungen (Steigungen: 256,7 nm: $(-39,8 \pm 3,7) \text{ cm}^{-1}/x$, 514 nm: $(-47,3 \pm 2,8) \text{ cm}^{-1}/x$, 632 nm: $(-47,8 \pm 2,0) \text{ cm}^{-1}/x$, x: Gehalt an Nickel) zeigt sich eine von der Anregungswellenlänge unabhängige Verschiebung durch den Nickelgehalt. Von C. Julien wurde bereits für eine Anregungswellenlänge von 514,5 nm eine Rot-Verschiebung in Abhängigkeit des Nickelgehalts gezeigt [JUL2000]. Ein Vergleich ist in Abbildung 33 dargestellt und lässt eine gemeinsame Tendenz erkennen. Die nicht ganz lineare Änderung der Literaturdaten wird auf die Fehlordnung der Kationen zurückgeführt. Dies lässt sich in den vermessenen Verbindungen nicht feststellen. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang lässt sich möglicherweise mit der langen Kalzinierung erklären [NIK2007]. Die Proben von Julien C. wurden zweimal für

15 Stunden bei 750 °C kalziniert [JUL2000]. Dagegen zeigt die Raman-Intensität in Abhängigkeit des Nickelgehalts eine exponentielle Intensitätsabnahme mit zunehmendem Nickelgehalt. Das Intensitätsverhalten korreliert mit dem angenommenen Resonanz-Raman-Effekt für LiCoO_2 . Die in Abbildung 33 eingezeichneten Raman-Verschiebungen für NMC und NCA zeigen, dass der Nickelgehalt mit einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm mittels der Raman-Verschiebung des A_{1g} -Signals für NMC bestimmt werden kann. Auch die Raman-Intensität des A_{1g} -Signals für NMC bei einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm lässt sich in die Exponentialkurve für die Mischoxide $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ einordnen. Es wird eine weitere Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich (z.B. 514 nm) benötigt, um Hinweise auf ein zusätzliches Kation zu erhalten. Im Falle des Mischoxides NMC ist dies Mangan und für NCA ist dies Aluminium. Ein Einfluss des Aluminium bei einer sichtbaren Anregungswellenlänge auf die Raman-Verschiebung und die Raman-Intensität ist nicht zu beobachten. Die deutliche Raman-Intensitätszunahme des NMC mit einer sichtbaren Anregungswellenlänge im Gegensatz zur UV-Anregungswellenlänge (256,7 nm) zeigt eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Mangananteil im sichtbaren Wellenlängenbereich und wird im nächsten Abschnitt vertiefend diskutiert.

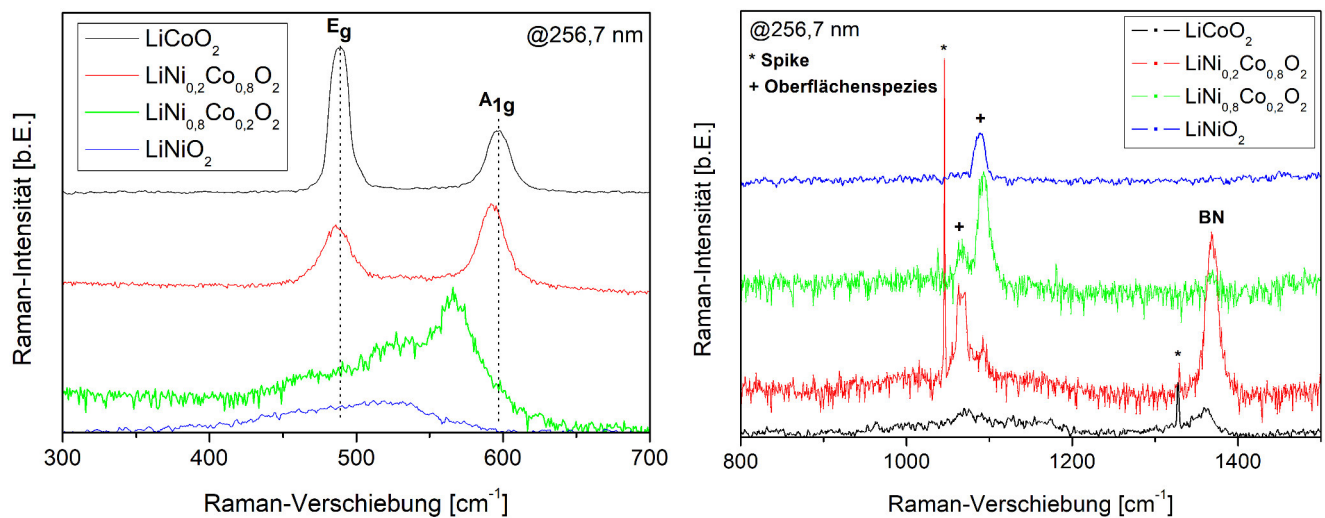


Abbildung 29: Raman-Spektren von LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ und LiNiO_2 gemessen mit der Anregungswellenlänge 256,7 nm. Links: Detailansicht der fundamentalen Schwingungen. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet. Die vermessenen Spektren zeigen ein Signal von Rückständen an BN durch die Fokussierung.

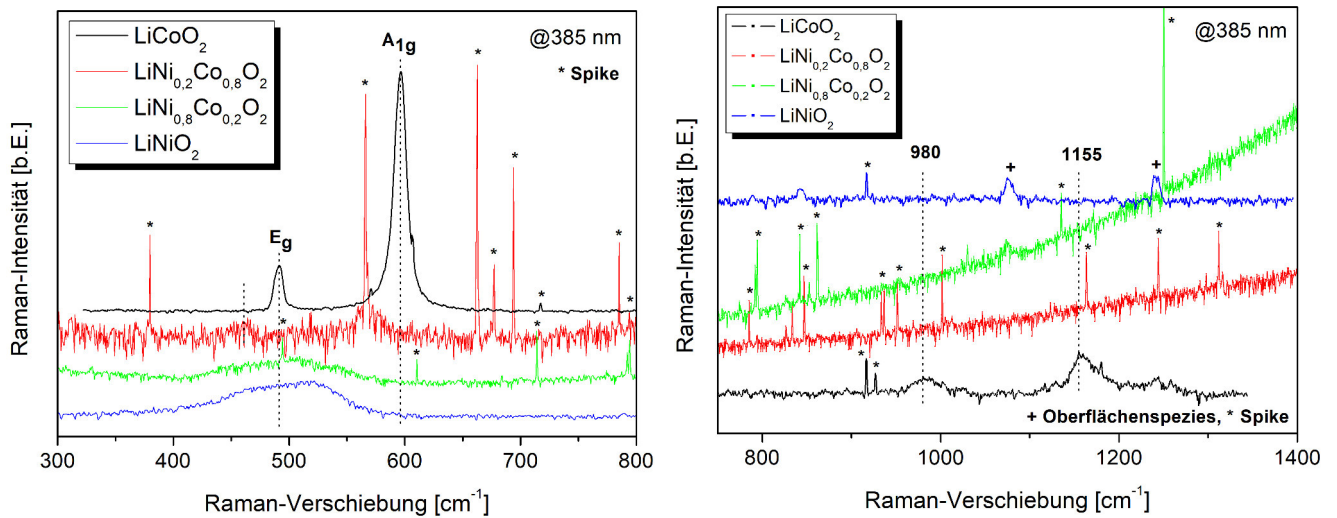


Abbildung 30: Raman-Spektren von LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ und LiNiO_2 gemessen mit der Anregungswellenlänge 385 nm. Links: Detailansicht der fundamentalen Schwingungen. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

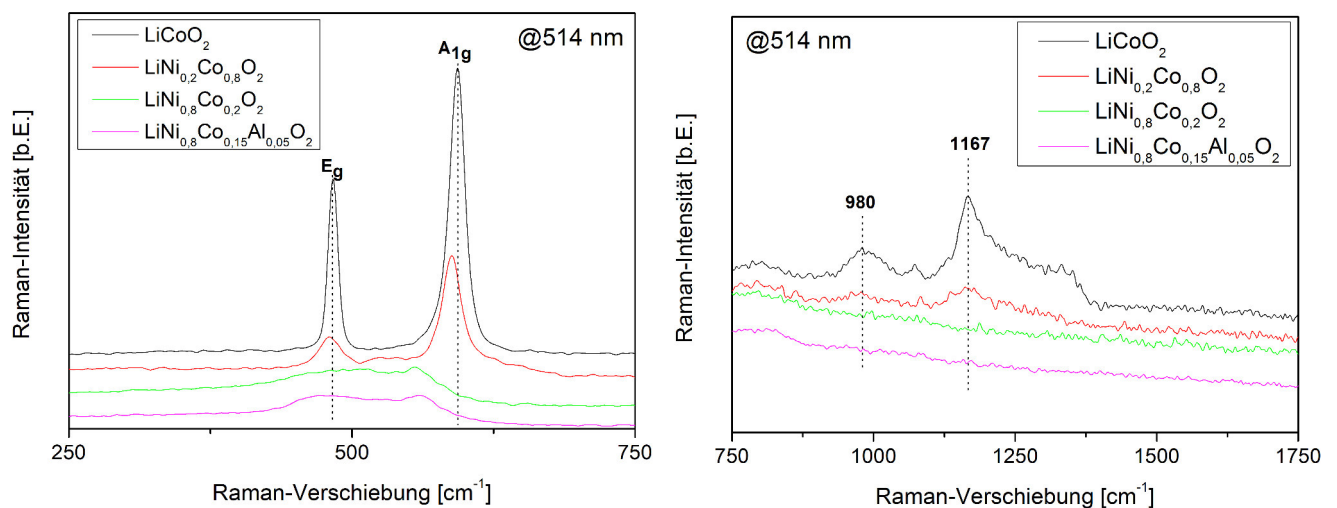


Abbildung 31: Raman-Spektren von LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, LiNiO_2 und NCA gemessen mit der Anregungswellenlänge 514 nm. Links: Detailansicht der fundamentalen Schwingungen. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

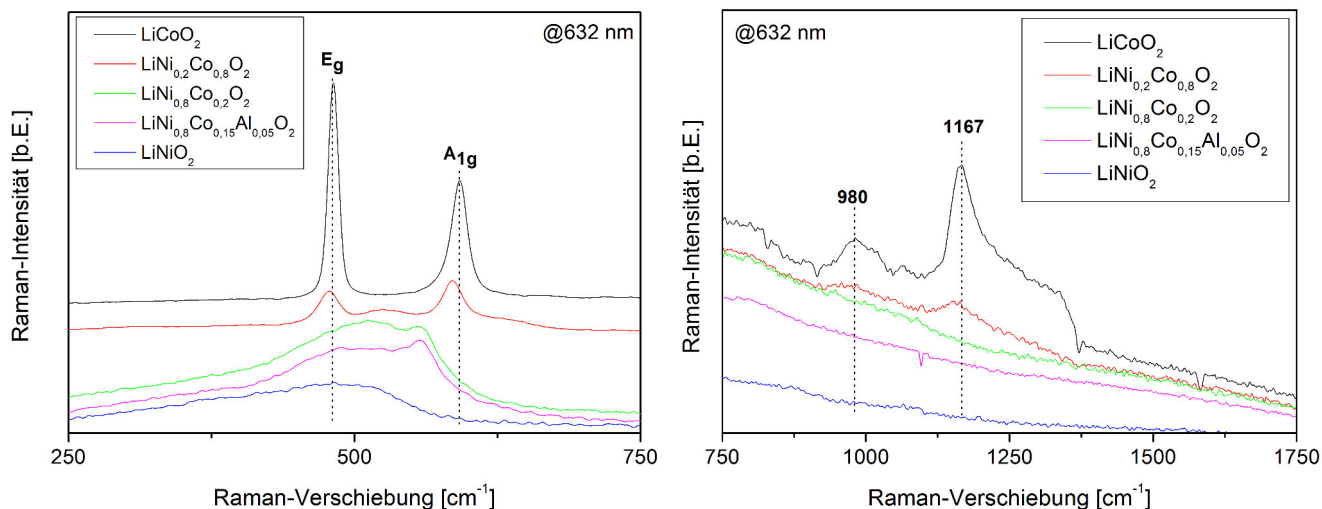


Abbildung 32: Raman-Spektren von LiCoO₂, LiNi_yCo_{1-y}O₂, LiNiO₂ und NCA gemessen mit der Anregungswellenlänge 632 nm. Links: Detailansicht der fundamentalen Schwingungen. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

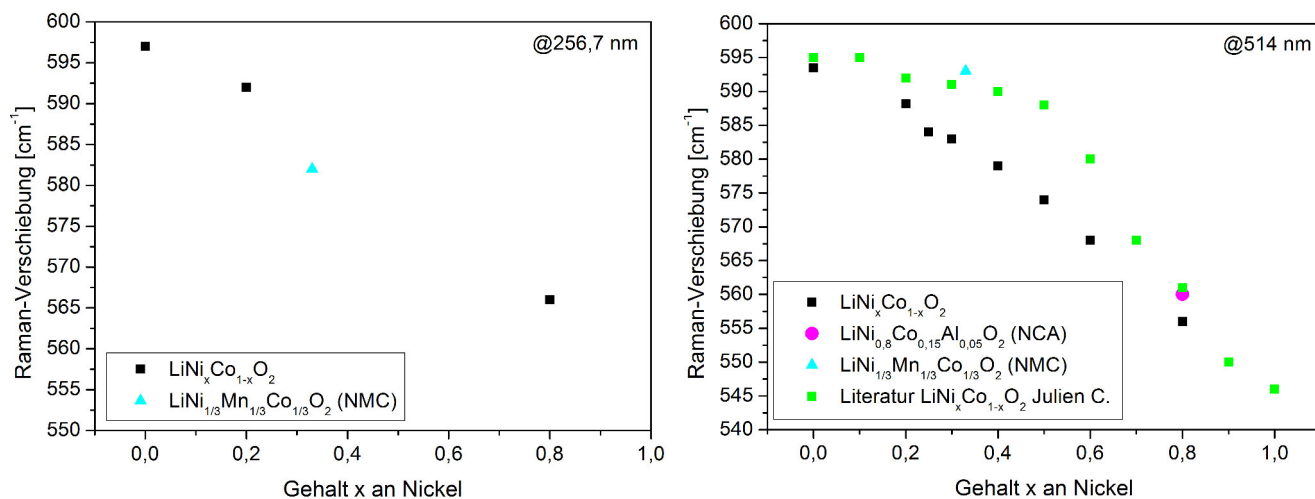


Abbildung 33: Raman-Verschiebung der Raman Mode A_{1g} von LiNi_yCo_{1-y}O₂ gegen den Nickelgehalt für die Anregungswellenlängen 256,7 nm (Links) und 514 nm (Rechts). Zusätzlich sind die Werte für NMC für beide Anregungswellenlängen und für NCA für die Anregungswellenlänge 514 nm eingezeichnet. In der rechten Auftragung sind die eigenen experimentellen Daten, sowie die von Julien C. (JUL2000) (Grün) dargestellt.

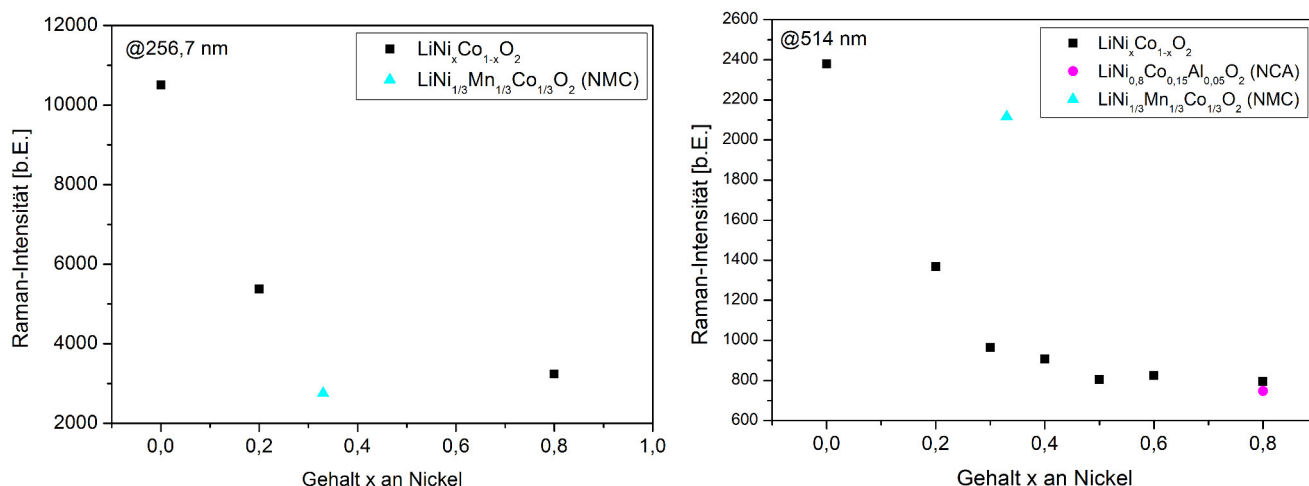


Abbildung 34: Raman-Intensität der Raman-Mode A_{1g} des $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ gegen den Nickelgehalt für die Anregungswellenlänge 256,7 nm (Links) und 514 nm (Rechts). Zusätzlich sind die Werte für NMC für beide Anregungswellenlängen und für NCA für die Anregungswellenlänge 514 nm eingezeichnet.

5.1.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)

Besonders NMC zeigt in Abbildung 35 im Ansatz mit mehreren Anregungswellenlängen deutliche Unterschiede in den Spektren. In der Literatur wird vorgeschlagen, dass NMC als Mischoxid LiMO_2 aus den Verbindungen LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 angenommen wird und dabei $M = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}$ ist [FLO2018]. Damit wird die Annahme gemacht, dass das Raman-Spektrum des NMC aus einer Kombination aus sechs Signalen, jeweils einer E_g - und A_{1g} -Schwingung der MO_6 der einzelnen Verbindungen LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 , bestehen sollte [FLO2018, ZHA2010, BEN2012, RUT2015, GHA2015]. Die Raman-Spektren, gemessen mit den verschiedenen Anregungswellenlängen, in Abbildung 36 und der Bezug auf das zuvor diskutierte LiCoO_2 lassen diese Annahme vermuten. Ein erster Hinweis zeigt sich im Ober-tonbereich in Abbildung 35 des Raman-Spektrums gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 385 nm. Es ist ein Signal bei 1190 cm^{-1} zu beobachten. Aus der Diskussion zu LiCoO_2 zeigte die Wellenlänge 385 nm die intensivste Resonanzverstärkung. Möglicherweise ist eine Phase des LiCoO_2 im NMC vorhanden, welche resonant verstärkt wird und das Auftreten eines Obertons bedingt. Die in Abbildung 36 gezeigten Proben Li_2MnO_3 und LiNiO_2 zeigen gegenüber den Anregungswellenlängen eine gegenläufige Intensitätszunahme der Signale. Li_2MnO_3 zeigt eine höhere Intensitätszunahme im sichtbaren Bereich und LiNiO_2 lässt sich sensitiver im UV-Bereich vermessen. Dies ist auch in den zuvor gezeigten Abbildungen 33 und 34 zu erkennen. Der Einfluss des Mangan auf die Raman-Verschiebung und die Raman-Intensität der Verbindung ist bei einer sichtbaren Anregungswellenlänge deutlich zu beobachten. Durch eine Fit-Analyse der verschiedenen Spektren des NMC bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge auf Grundlage der korrespondierenden Einzelkomponenten LiCoO_2 , LiNiO_2 und Li_2MnO_3 lassen sich die in Tabelle 8 gezeigten Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Mangan bestimmen. Auf Grundlage der Einzelkomponenten werden für die Fit-Analyse für LiCoO_2 und Li_2MnO_3 zwei Signale und für LiNiO_2 ein Signal zur Signalanpassung des NMC verwendet (siehe Abbildungen A3-A5 im Anhang). Zur Analyse werden Gauß Funktionen genutzt. Das Profil einer Schwingungslinie hängt von den relativen Zeiten τ_a (Relaxationszeit) und τ_c (Korrelationszeit) ab. Die Linienform nimmt ein Gauß Profil an, wenn die Relaxationszeit schneller als die Korrelationszeit ist ($\tau_a \ll \tau_c$) [BRA1997]. Eine Analyse der Oberfläche mit XPS zeigt einen erhöhten Anteil von Nickel-Ionen gegenüber einem geringeren Anteil von Cobalt-Ionen an der Oberfläche. Folgendes Atomverhältnis resul-

tiert aus den XPS-Messungen: 3:2:1 (Ni:Mn:Co, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$). Zur Analyse wurden die Signale Co 2p (780 eV), Ni 2p_{1/2} (871 eV) und Mn 2p (640 eV) verwendet. Im Kontext verschiedener Eindringtiefen der genutzten Wellenlängen der Raman-Spektroskopie könnte zunächst eine Verarmung der Mangan-Spezies und Anreicherung der Nickel-Spezies in Richtung der Oberfläche angenommen werden [HAR2006]. Jedoch liefert die XPS-Analyse dazu keine Unterstützung. Es kann, wie für die Einzelkomponenten, eine unterschiedliche Empfindlichkeit im Mischoxid für die verschiedenen Metall-Spezies (Ni, Mn, Co) angenommen werden. Zusätzlich spiegeln die XPS-Daten am ehesten das Verhalten bei einer Anregungswellenlänge von 632 nm wieder. Dies könnte darauf hinweisen, dass Resonanz- und Absorptionseffekte bei der Anregungswellenlänge von 632 nm am geringsten sind.

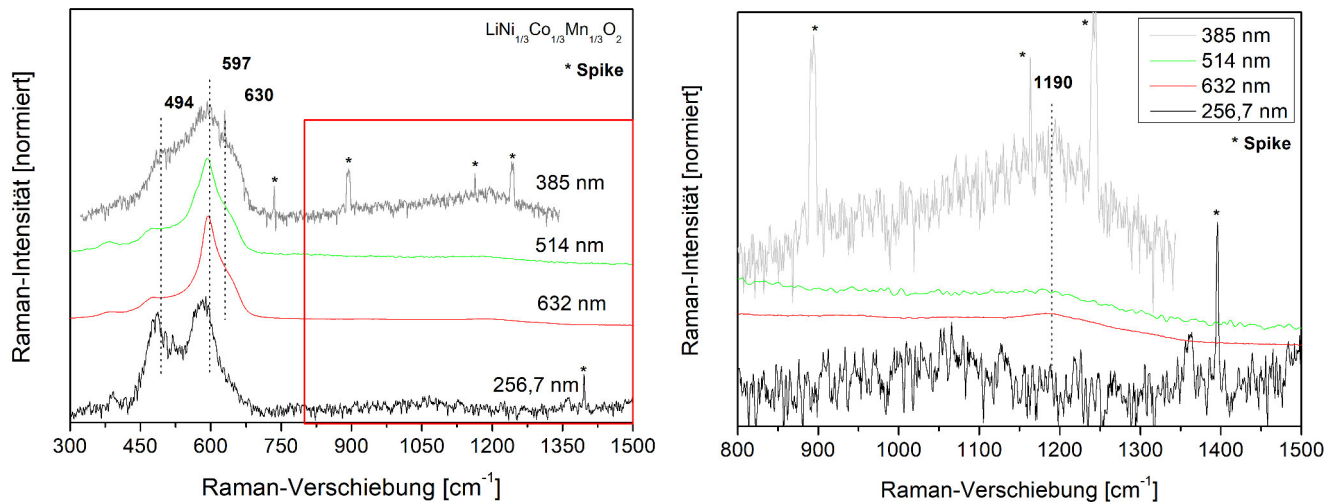


Abbildung 35: Normierte Raman-Spektren von NMC mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Links: Übersichtsspektrum. Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs (Im linken Bereich rot markiert). Die Spektren sind auf das A_{1g} -Signal normiert. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

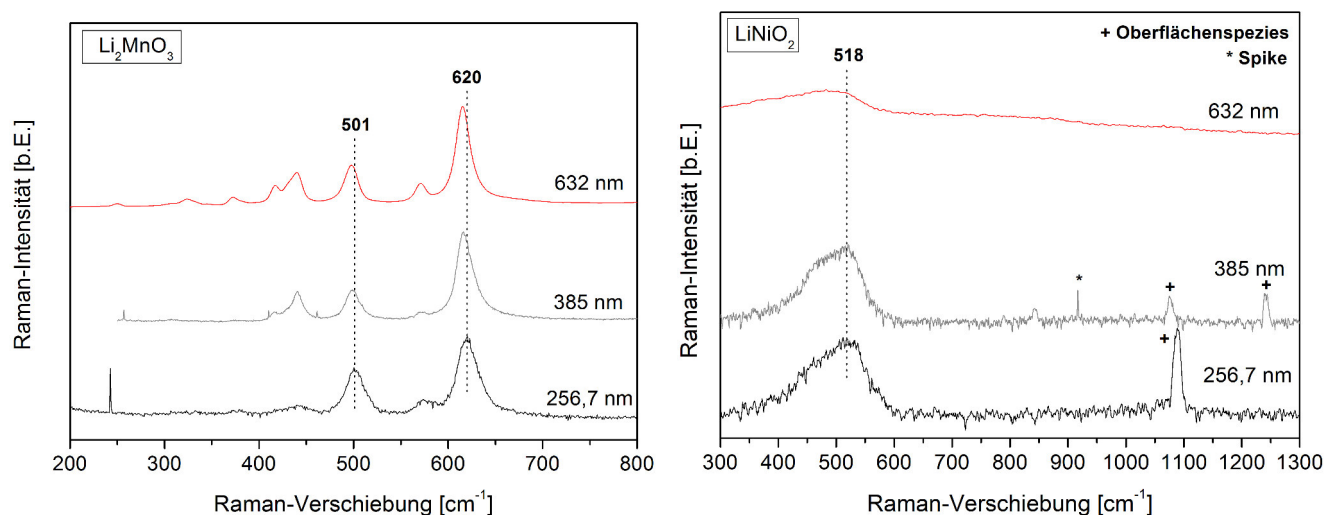


Abbildung 36: Raman-Spektren von Li_2MnO_3 (Links) und LiNiO_2 (Rechts) mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

Tabelle 8: Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Mangan in NMC erhalten durch eine Fit-Analyse der Spektren des NMC bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge auf Grundlage der korrespondierenden Einzelkomponenten LiCoO_2 , LiNiO_2 und Li_2MnO_3 . Zum Vergleich sind die XPS-Ergebnisse eingetragen.

	Ni	Mn	Co
256,7 nm	0,70	0	0,30
385 nm	0,52	0,21	0,27
632 nm	0,55	0,32	0,13
XPS	0,50	0,33	0,17

5.2 Detektion von Oberflächenspezies mit UV-Raman-Spektroskopie

Beständigkeit von Elektrodenmaterialien durch Lagerung und eine reine Synthese der Materialien sind wichtige Kriterien zur Nutzbarkeit von Batterieelektroden. Eine möglichst reine Elektrode wird zur Verwendung in der Lithium-Ionen-Batterien benötigt, um Nebenreaktionen durch Verunreinigungen zu vermeiden und eine hohe Lebensdauer zu gewährleisten. Besonders LiNiO_2 zeigt eine geringe Beständigkeit durch Lagerung. Lui *et al.* zeigten eine Verringerung der Kapazität von 215 mAh/g auf 165 mAh/g nach einer Lagerung von LiNiO_2 über einen Monat bis hin zur vollständigen Inaktivität nach Lagerung über ein Jahr. Diese wird erklärt durch Nebenreaktionen von Ni^{3+} zu Ni^{2+} verursacht durch Reaktion mit H_2O und CO_2 aus der Luft. Dies führt zur Bildung von Li_2CO_3 und LiOH [LIU2004]. Auch wurde gezeigt, dass an der Oberfläche von LiNiO_2 nach Wärmebehandlung in Luft Li_2CO_3 mittels FTIR nachgewiesen werden kann [NOH1995]. UV-Raman-Spektroskopie, insbesondere die Anregungswellenlänge 256,7 nm, zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen an der Oberfläche von Elektrodenmaterialien. Die bereits erwähnte Bildung von Li_2CO_3 kann bei LiNiO_2 in Abbildung 37 festgestellt werden. Es können neben den Signalen des LiNiO_2 Signale bei 276, 1089 und 1454 cm^{-1} beobachtet werden. Diese können Li_2CO_3 zugeordnet werden [BRO1971, KOU1996]. Das Signal bei 1089 cm^{-1} kann der charakteristische symmetrische Streckschwingung und das Signal bei 1454 cm^{-1} kann der asymmetrische Streckschwingung zugewiesen werden. Das Signal bei 276 cm^{-1} kann dem Li_2CO_3 zugeschrieben, jedoch durch Vergleich von Theorie und Experiment nicht verlässlich charakterisiert werden [BRO1971, KOU1996]. Die Instabilität von LiNiO_2 gegenüber Luft lässt sich auch in der Abbildung 38 der Mischoxide ($\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$) beobachten. Es lassen sich zwei Signale bei 1067 und 1093 cm^{-1} beobachten. Das Signal bei 1093 cm^{-1} lässt sich möglicherweise wiederum dem Li_2CO_3 zuordnen. Mit zunehmendem Nickelgehalt in der Verbindung steigt die Affinität zur Bildung von Li_2CO_3 an Luft. Das Signal bei 1067 cm^{-1} lässt sich LiNO_3 zuordnen. Das Signal bei 239 cm^{-1} kann auf Grund der Intensitätsverhältnisse der Banden 239 und 1067 cm^{-1} (1:23) nicht beobachtet werden. Dies zeigt Eduktrückstände, die während der Synthese durch die Kalzinierung nicht vollständig zersetzt wurden. Auch in Abbildung 39 ist im Raman-Spektrum von LiCoO_2 ein kleines Signal um 1067 cm^{-1} erkennbar, welches ebenfalls LiNO_3 zugeordnet werden kann. Hingegen zeigt das Raman-Spektrum von NMC in Abbildung 35 kein zusätzliches Signal von LiNO_3 . Möglicherweise liegt eine Abhängigkeit zur Kalziniertemperatur vor. Die Kalziniertemperatur der Materialien sind in Tabelle 3 aufgezeigt. Zur vollständigen Zersetzung von LiNO_3 wird möglicherweise eine Temperatur zwischen 800 und 900°C benötigt. Dabei gilt es zu beachten, dass für die Mischoxide eine Kalziniertemperatur von 775°C optimal für eine geringe Kationen-Unordnung (1,3 %) von Nickel- und Cobalt-Ionen in den Mischoxiden ist [GRO2005].

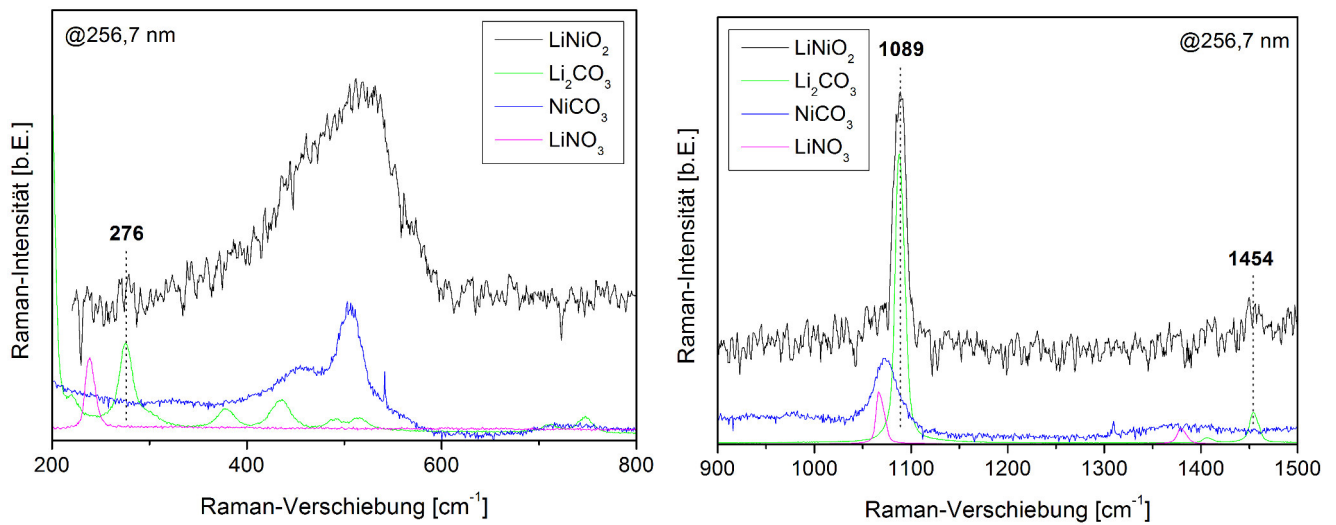


Abbildung 37: Raman-Spektren von LiNiO₂ und den Referenzen NiCO₃, Li₂CO₃ und LiNO₃ mit einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm. Links: Detailansicht des Bereichs zwischen 200 und 800 cm⁻¹. Rechts: Detailansicht des Bereichs zwischen 900 und 1500 cm⁻¹. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

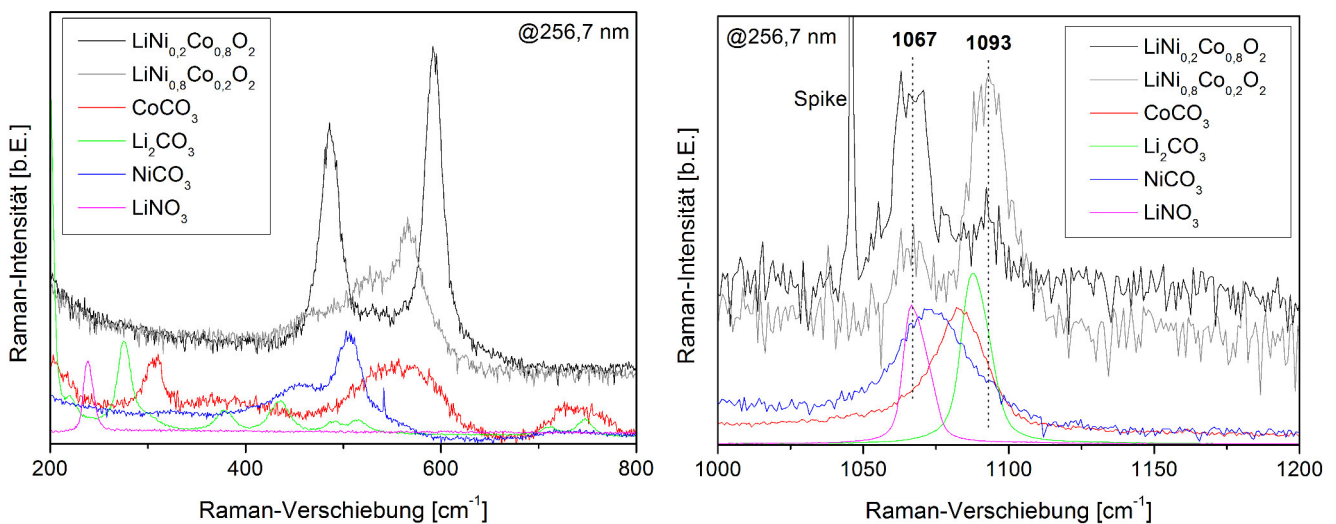


Abbildung 38: Raman-Spektren von LiNi_{0.2}Co_{0.8}O₂ und den Referenzen CoCO₃, NiCO₃, Li₂CO₃ und LiNO₃ mit einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm. Links: Detailansicht des Bereichs zwischen 200 und 800 cm⁻¹. Rechts: Detailansicht des Bereichs zwischen 1000 und 1200 cm⁻¹. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

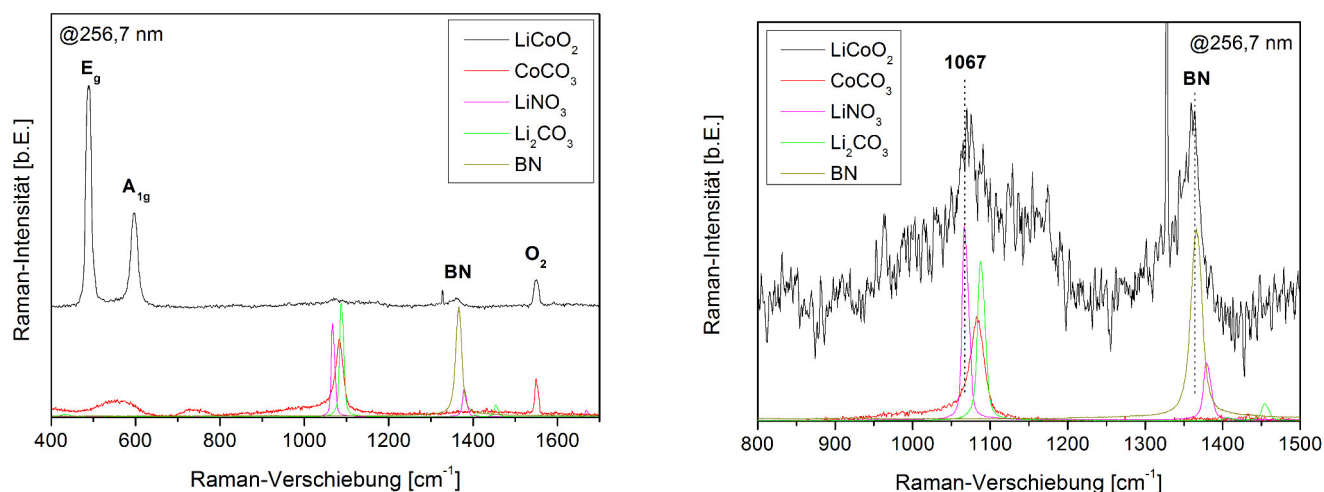


Abbildung 39: Raman-Spektren von LiCoO_2 und den Referenzen CoCO_3 , Li_2CO_3 , LiNO_3 und BN mit einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm. Links: Übersichtsspektrum. Rechts: Detailansicht des Bereichs zwischen 800 und 1500 cm^{-1} . Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet. Das vermessene Spektrum zeigt ein Signal von Rückständen an BN durch die Fokussierung.

5.3 Schlussfolgerung

Zur Studie an Elektrodenmaterialien zeigt der Ansatz mit mehreren Wellenlängen vielfältigen Informationsgewinn. Es konnte ein Resonanz-Raman-Effekt für die Wellenlängen 385 und 514 nm, ein Präresonanz-Effekt für die Wellenlänge 632 nm und kein Resonanz-Effekt für die Wellenlänge 256,7 nm an LiCoO_2 beobachtet werden. Der Resonanz-Effekt nimmt von der Anregungswellenlänge 514 nm zu der Anregungswellenlänge 385 nm zu. Durch Substitution von Cobalt durch Nickel wird zum Einen die Annahme eines Resonanz-Effekts durch die Raman-Intensität unterstützt und zum Anderen neue Erkenntnisse zum Obertonbereich gewonnen. Die Abnahme der Obertonsignale durch den Nickelgehalt weist auf eine elektronische Veränderung durch das zusätzliche Elektron im e_g -Zustand hin. Bisher nicht zugeordnete Obertonsignale bei 980, 1070 und 1320 cm^{-1} können der fundamentalen Raman-aktiven E_g -Schwingung, Kombinationsbanden ($A_{1g} \times E_g$ und $A_{2u} \times E_u$) und den IR-aktiven E_u - und A_{2u} -Schwingungen zugeordnet werden. Die Zuordnung des ersten Obertons der IR-aktiven A_{2u} -Schwingung (1320 cm^{-1}) gibt zudem Aufschluss auf eine mögliche Fehlordnung der Cobalt-Ionen im Kristallgitter des LiCoO_2 . Die Raman-Spektren des vielversprechenden Elektrodenmaterials NMC zeigen eine Abhängigkeit von der genutzten Anregungswellenlänge. Durch Wahl der Anregungswellenlänge können auf Grund von Resonanz- und Absorptionseffekten verschiedene Facetten des Materials abgefragt werden. Dabei zeigt die Nutzung der Anregungswellenlänge 632 nm den geringsten Einfluss von Resonanz- und Absorptionseffekten. Der UV-Bereich scheint sensitiver gegenüber dem Nickel- und Cobalt-Anteil und der Vis-Bereich empfindlicher gegenüber dem Mangan und Cobalt-Anteil zu sein. Dies ist auch durch Auftreten eines Obertons bei einer Anregungswellenlänge von 385 nm zu erkennen. Es gibt einen Hinweis darauf, dass verschiedene Phasen der Einzelkomponenten im Mischoxid vorhanden sind. Dies könnte die Betrachtung der unterschiedlichen Phasen auch unter Arbeitsbedingungen durch Wahl der Anregungswellenlänge ermöglichen. Zuletzt zeigt die Anregungswellenlänge 256,7 nm eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Elektrodenoberfläche und kann dazu genutzt werden um Syntheserückstände (LiNO_3) und Oberflächenspezies (Li_2CO_3) auf der Oberfläche zu detektieren. Damit stellen LiCoO_2 und NMC lagerungsstabile Elektrodenmaterialien dar. Im Gegensatz dazu zeigen LiNiO_2 und die Mischoxide $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ eine Instabilität bzw. eine Affinität zur Bildung von Nebenprodukten an der Oberfläche.

6 *In situ/operando* Raman-Spektroskopie

Zur Studie des Interkalationsverhaltens der Kathodenmaterialien und Verhaltens des Elektrolyten wird die präresonante Anregungswellenlänge 632 nm verwendet. Zum Einen zeigt die Wellenlänge eine geringere Absorption im UV-Vis-Spektrum von LiCoO_2 und es sind Raman-Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis messbar. Zum Anderen zeigt die Nutzung der Anregungswellenlänge 632 nm den geringsten Einfluss von Resonanz- und Absorptionseffekten. Es soll versucht werden eine Identifizierung und Anwendung eines spektroskopischen Indikators für den Ladezustand bei Kathodenmaterialien zu generieren. Die Analyse zeigt Unterschiede im Ladezustand einzelner Partikel. Hierzu soll eine Aufklärung der Dynamik einzelner Partikel während des elektrochemischen Zyklisierung durchgeführt werden. Schlussendlich soll eine Art Kartierung der Elektrodenheterogenität unter Arbeitsbedingungen möglich sein.

6.1 Interkalation der Lithium-Ionen-Batterie unter Arbeitsbedingungen

6.1.1 LiCoO_2 -Komposit-Kathode

Das für die *in situ* Raman-Spektroskopie verwendete Elektrodenmaterial befindet sich auf einem Aluminium-Netz, so dass das einfallende Licht das Aktivmaterial auf der Rückseite der Elektrode erreichen kann, das direkt unter dem optischen Fenster liegt (siehe Abbildung 4 in Kapitel 3.3). Zunächst werden *ex situ* Messungen an reinem LiCoO_2 (Magenta), reinem Kohlenstoff (Schwarz) und einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode (Grün) aufgenommen (siehe Abbildung 40). Als nächstes werden *in situ* Messungen mit der Testzelle durchgeführt. Spektren werden während des Betriebs der Zelle durch Cyclovoltammetrie aufgezeichnet. Während der Zyklisierung werden *in situ* Spektren mit der Belichtungszeit von 60 s aufgezeichnet, d.h. alle 4 Minuten wird ein Spektrum während der CV-Messung aufgenommen. Die Zyklen laufen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,3 mV/s ab und es wird ein Spannungsbereich von 3,2 V bis 4,2 V vermessen. Es werden somit 55,5 Minuten für einen halben Zyklus benötigt. Das entspricht 14 Spektren, die in dieser Zeit aufgezeichnet werden. Für jeden Zyklus stehen 28 Spektren für die weiteren Analysen zur Verfügung. Der Spannungsbereich, den ein Spektrum vermisst, ist in der rechten Graphik von Abbildung 3 in Kapitel 3.2.2 über die roten Punkte auf der CV-Kurve, analog zu den SHINERS-Experimenten, dargestellt. Zwischen zwei nacheinander aufgezeichneten Spektren besteht ein Spannungsunterschied von 0,072 V. Das dynamische Verhalten der LiCoO_2 -Elektrode während der Ladung und Entladung wird untersucht und durch die *in situ* Raman-Spektren näher analysiert. In Abbildung 40 sind, neben den *ex situ* Spektren, ein Raman-Spektrum der zusammengebauten Kathode (Rot) bei einer anliegenden Spannung von 3,2 V und einer geladenen Kathode (Blau) bei einer anliegenden Spannung von 4 V dargestellt.

Das magenta Spektrum in Abbildung 40 zeigt die beiden Raman-aktiven Signale (486 cm^{-1} für E_g und 597 cm^{-1} für A_{1g}) [INA1997] des durch den Pechini-Prozess synthetisierten LiCoO_2 -Pulvers. Im Spektrum der LiCoO_2 -Komposit-Kathode (Grünes Spektrum in Abbildung 40) werden einerseits die Signale der E_g - und A_{1g} -Schwingung beobachtet, zudem können die Signale des Kohlenstoffs bei 1340 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit dem schwarzen Spektrum von reinem Kohlenstoff, ebenfalls beobachtet werden [BAD2008, GROS2014, JUL2000]. PVDF in der Komposit-Kathode zeigt kein Signal im Spektrum im Vergleich mit reinem PVDF (siehe Abbildung A9 im Anhang). Die Signale von LiCoO_2 und des Kohlenstoffs sind auch im Spektrum der zusammengebauten LiCoO_2 -Komposit-Kathode (Rotes Spektrum) zu erkennen. Im Vergleich mit dem blauen Spektrum einer geladenen Kathode ist die Abnahme der Signale des LiCoO_2 durch Deinterkalation der Lithium-Ionen zu beobachten. In Anwesenheit vom Elektrolyt (LP30) sind zusätzliche Signale

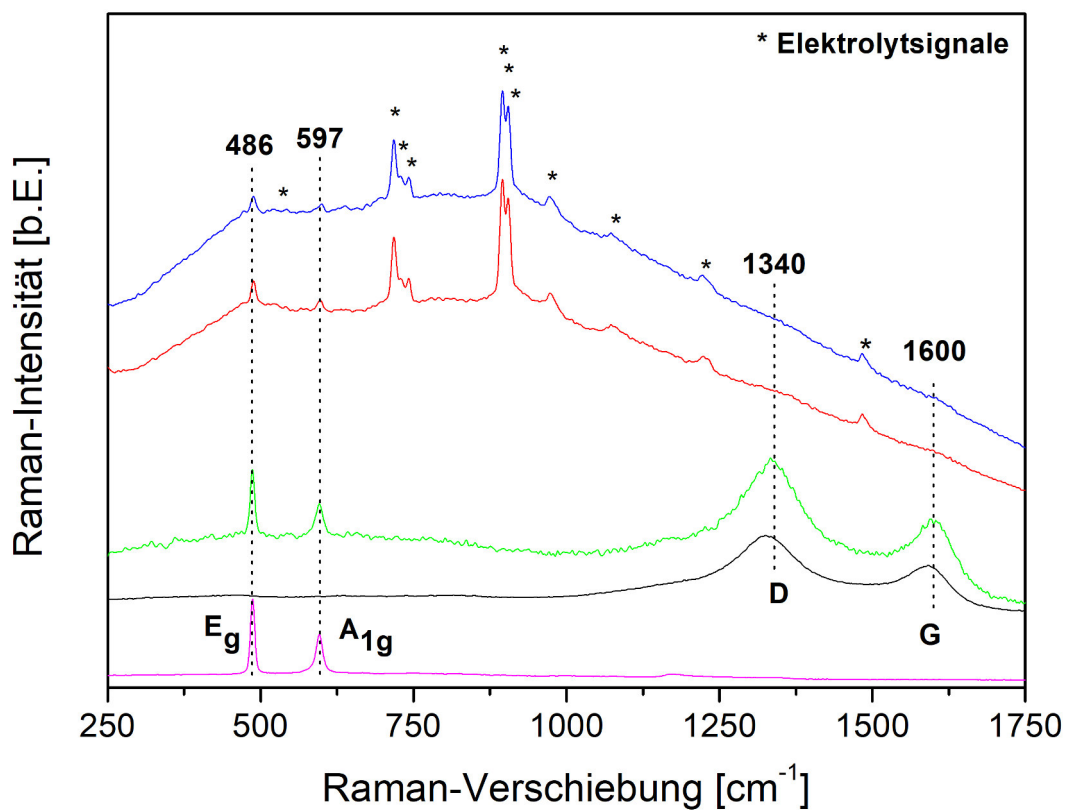


Abbildung 40: *Ex situ* Raman-Spektren von reinem LiCoO_2 (Magenta), von reinem Kohlenstoff (Schwarz) und einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode (84% LiCoO_2 , 8% PVDF, 8% Kohlenstoff) (Grün). *In situ* Raman-Spektren einer zusammengebauten Kathode (3,2 V, rot) und im geladenen Zustand (4 V, blau). Die Spektren sind zur Klarheit versetzt. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm-Laseranregung aufgenommen.

zu erkennen. Diese können dem Elektrolyt zugeordnet werden. In diesem Abschnitt soll das Verhalten des LiCoO_2 näher diskutiert werden. Die Signale des Elektrolyten werden in Abschnitt 6.1.3 weiter diskutiert. Die Signale von Kohlenstoff sind mit geringer Intensität zu erkennen und liegen nicht im Bereich der Signale von LiCoO_2 , während die Signale des Elektrolyten näher an den Signalen von LiCoO_2 liegen, aber die Signale von LiCoO_2 nicht überlagern. Somit ist eine getrennte Auswertung des Aktivmaterials und des Elektrolyten möglich.

Die *in situ* Raman-Spektren werden während der Cyclovoltammetrie aufgezeichnet. Die Spektren des ersten Zyklus, in denen die Testzelle vom Startpotential 3,2 V bis 4,2 V geladen und anschließend wieder auf 3,2 V entladen wird, sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Intensität der Raman-aktiven Signale von LiCoO_2 zeigt eine starke Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Im Ladezyklus nimmt die Raman-Intensität mit dem Potentialanstieg ab. Ab einem Potential von etwa 4,0 V verstärkt sich diese Tendenz bis die Signale verschwinden. Beim Entladen steigt die Raman-Intensität während der Abnahme der angelegten Spannung an und ab einem Potential von etwa 3,8 V sehr deutlich. Die Abhängigkeit der Phase von der angelegten Spannung konnte von Inaba *et al.* nachgewiesen werden [INA1997]. Die starke Veränderung der Intensitäten der A_{1g} - und E_g -Banden wird durch die Bildung einer zweiten hexagonalen Phase und schließlich einer monoklinen Phase bei Erhöhung der Spannung hervorgerufen. Dies führt zur Verzerrung der ersten hexagonalen Struktur, die für die beiden Raman-aktiven Signale verantwortlich ist [INA1997].

Die Änderung der Intensität der E_g -Bande mit der Spannung über die sechs Zyklen ist zu erkennen. Die Intensität sinkt dramatisch, wenn die Spannung auf bis zu 4,2 V ansteigt. Bei etwa 4,2 V liegen Minima bzw. teilweise auch Nullpunkte der Intensität vor. Wenn das Potential von 4,2 V wieder sinkt, erhöht sich die Intensität wieder, kann aber den Wert zu Beginn der Messung nicht erreichen. Der Grund könnte, wie bereits erwähnt, daran liegen, dass die Verzerrung der Struktur von LiCoO_2 nach der ersten Deinterkalation nicht vollständig reversibel ist. Daher ist der maximale Wert nach einem Zyklus niedriger als der Wert zu Beginn der Messung. Nach dem ersten Zyklus zeigen die Maximalwerte bei etwa 3,2 V keine weiteren deutlichen Änderungen, was bedeutet, dass der Interkalation- und Deinterkalationsprozess nach dem ersten Zyklus reversibel ist und sich die Struktur von LiCoO_2 nicht mehr stark ändert.

Zum Ende des ersten Zyklus der Cyclovoltammetrie wird die Zelle wieder auf 3,2 V entladen, wobei die Raman-Intensität der beiden Raman-aktiven Signale wieder Maxima aufweisen, jedoch mit einer geringeren Raman-Intensität im Vergleich zur Raman-Intensität zu Beginn der Messung. Die Verringerung der Raman-Intensität im ersten entladenen Zustand nach einem Zyklus könnte auf eine irreversible Verzerrung der Kristallstruktur zurückzuführen sein. Auch die Bildung der SEI-Schicht könnte einen Einfluss haben.

Die gleiche Abhängigkeit der Signalintensität vom Potential wiederholt sich in den weiteren *in situ* Raman-Spektren der folgenden Zyklen beobachtet. Dazu ist in Abbildung 42 die Signalfläche der E_g -Bande des LiCoO_2 und die Spannung über die sechs Zyklen der CV-Messung aufgetragen. Während der De-/Interkalation ist eine Signalzunahme sowie Abnahme der Signale des LiCoO_2 zu erkennen. Auch das komplette Verschwinden und die Wiederkehr der Signale ist zu beobachten.

Die Intensität wird gegen die Zyklierzeit der Batterie in Abbildung 43 aufgetragen, die Korrelation der Intensität mit der Spannung ist deutlich sichtbar. Die Intensität des E_g -Signales sinkt beim Laden bis etwa 4 V sehr stark und nimmt beim Entladen bei etwa 3,8 V wieder zu. Auch die Intensität des A_{1g} -Signals nimmt beim Laden bei etwa 3,98 V dramatisch ab und nimmt beim Entladen wieder bei etwa 3,9 V zu. Diese Abhängigkeit der Intensität von der Spannung wird auch von Itoh *et al.* gezeigt, wo die Intensität des E_g -Signals ebenfalls bis 4,0 V stark abnimmt und wieder bei 3,5 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s in einer Propenylcarbonat-Lösungsmittel zunimmt [ITO1997]. Der Unterschied zu Itoh *et al.* ist, dass die Änderung des A_{1g} -Signals später beim Laden und früher beim Entladen erfolgt. Es

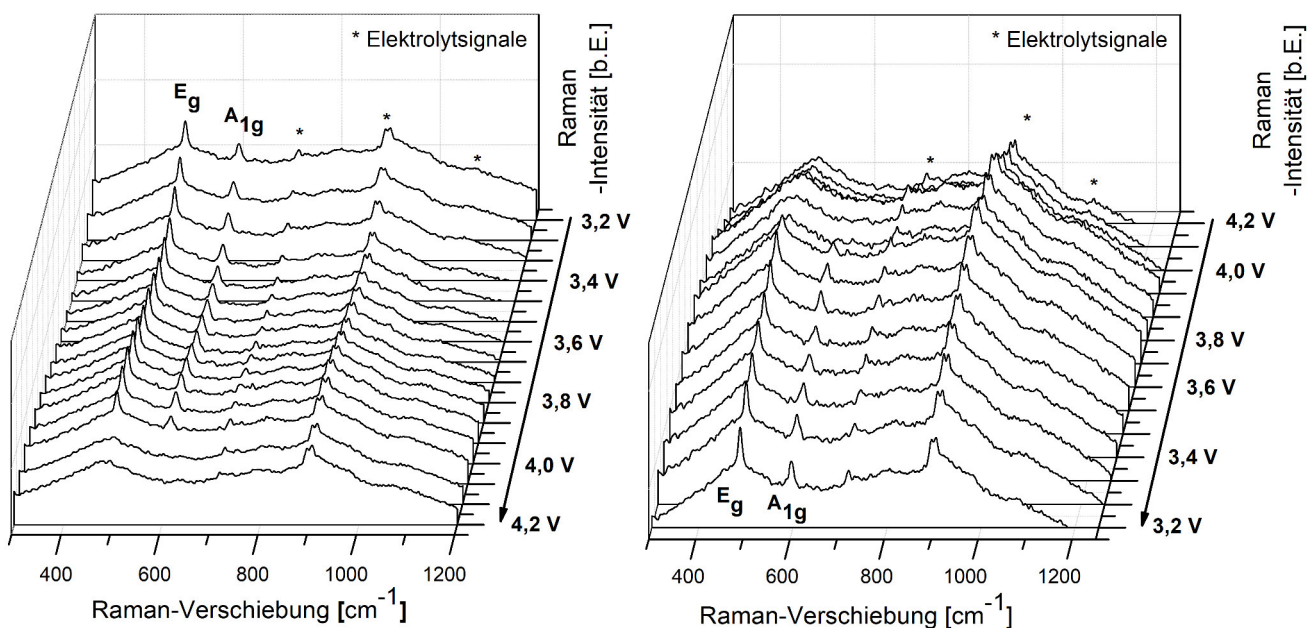


Abbildung 41: *In situ* Raman-Spektren der LiCoO_2 -Komposit-Kathode in der Testzelle während des ersten Zyklus der Cyclovoltammetrie. Die linke Seite zeigt den Scan von 3,2 V bis 4,2 V und die rechte Seite den Scan von 4,2 V bis 3,2 V. Das auf der Achse gezeigte Potential wird gegen Li/Li^+ gemessen. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm-Laseranregung aufgenommen.

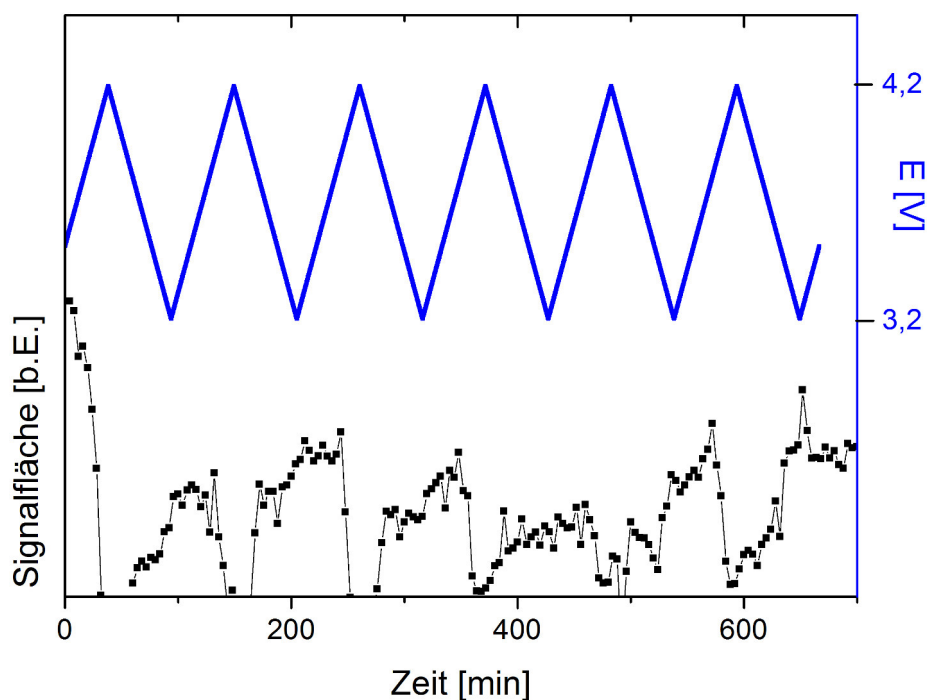


Abbildung 42: Integrierte Intensität der E_g -Bande von LiCoO_2 und die Spannung über die sechs Zyklen der CV-Messung.

besteht die Möglichkeit, dass die Spannung, bei der sich die Raman-Intensitäten der Signale stark ändert, von der Vorschubgeschwindigkeit abhängt. Bei einer niedrigeren Vorschubgeschwindigkeit kann eine bessere Auflösung zwischen der Spannung in den beiden Richtungen beobachtet werden. Es besteht die Möglichkeit, dass diese starke Änderung der Raman-Intensität mit dem irreversiblen Phasenübergang von der zweiten hexagonalen zur monoklinen Phase des LiCoO_2 -Kristalls korreliert.

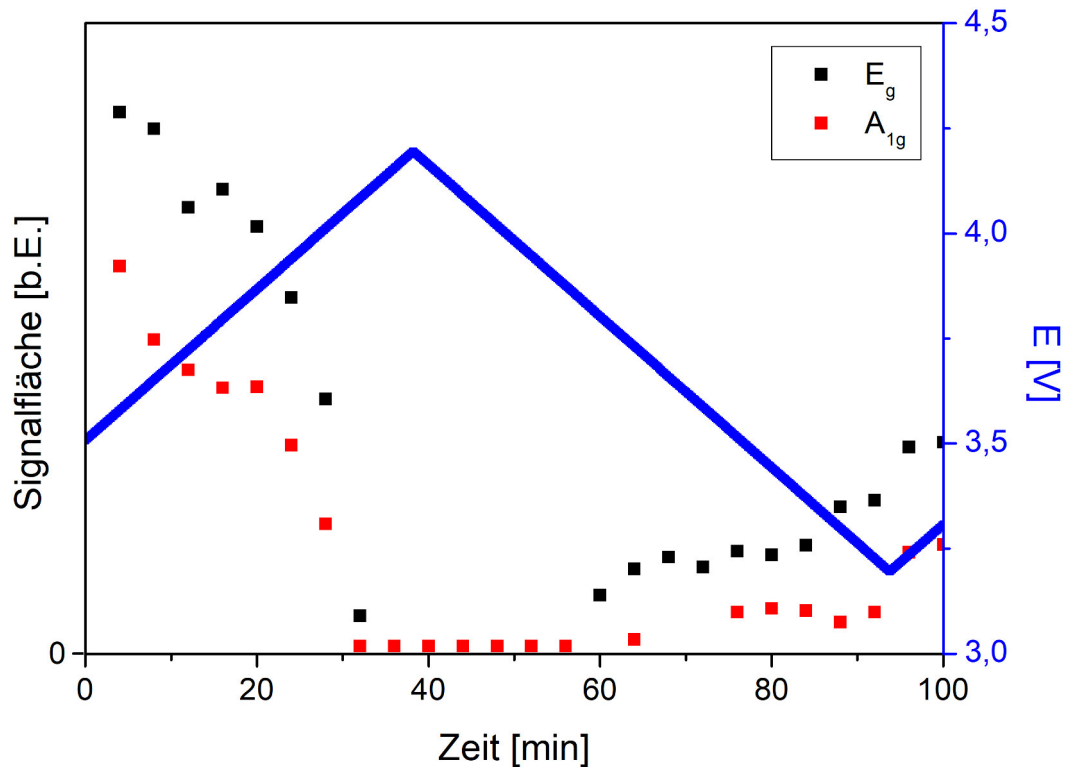


Abbildung 43: Integrierte Intensitäten der E_g - und A_{1g} -Bande von LiCoO_2 im Vergleich zur Spannung im ersten Zyklus der CV-Messung.

In Abbildung 43 wird deutlich, dass sich die Intensitäten der beiden Signale nicht vollständig auf ihren ursprünglichen Wert erholen, wenn die Spannung auf 3,2 V zurückkehrt. Diese Abnahme der Intensität nach einem Zyklus könnte, wie diskutiert, auf die irreversible Verzerrung der Struktur während der Ladung und Entladung zurückzuführen sein. In Abnaba *et al.* haben die Abhängigkeit der Raman-Verschiebung von LiCoO_2 vom Gehalt des Lithiums in LiCoO_2 untersucht, indem sie die $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Proben mit unterschiedlichen x -Werten *ex situ* mit der Raman-Spektroskopie vermessen haben [INA1997]. Die galvanostatischen Messungen (C/72) wurden an LiCoO_2 -Komposit-Kathoden (85 % LiCoO_2 , 10 % PVDF, 5 % Kohlenstoff) auf einem Edelstahl-Netz mit Lithium als Gegen- und Referenzelektrode und 1 M LiClO_4 in PC/DME (1:1) als Elektrolyt durchgeführt. Die unterschiedlich geladenen Proben wurden mit DME gewaschen, getrocknet, mit Polyethylen versiegelt und mit der Raman-Spektroskopie vermessen. Es wird berichtet, dass das E_g -Signal von 486 cm^{-1} auf 480 cm^{-1} um 6 cm^{-1} durch Bildung der zweiten hexagonalen Struktur verschoben wird, wenn $x < 0,15$ für $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ist. Das A_{1g} -Signal wird aus dem gleichen Grund ebenfalls von 596 cm^{-1} auf 584 cm^{-1} um 12 cm^{-1} verschoben (siehe Abbildung 44). Bei fortschreitender Deinterkalation verschieben sich die E_g - und A_{1g} -Signale weiter bis 470 cm^{-1} und 575 cm^{-1} . Die *in situ* Raman-Spektroskopie an der LiCoO_2 -Elektrode während der Cyclovoltammetrie wird ebenfalls von Itoh *et al.* durchgeführt [ITO1997]. Im Einklang mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen kann davon ausgegangen

werden, dass das Potential keinen Einfluss auf die Raman-Verschiebung der E_g - und A_{1g} -Signale hat. Wie oben erwähnt, wird das E_g -Signal nach Inaba *et al.* zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, während in den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit die Raman-Verschiebung des E_g -Signals nicht beobachtet werden kann. Damit ist keine Korrelation zwischen Ladungszustand und Bandenposition möglich. Eine zyklische Änderung der Raman-Verschiebung während der elektrochemischen Messung hätte ein Marker für die Reversibilität der De-/Interkalation darstellen können. Im Gegensatz zur Raman-Intensität hätte die Raman-Verschiebung möglicherweise ein unabhängigerer Bezugspunkt zum Ladungszustand sein können. Da die Raman-Intensität auch von der Zusammensetzung der Komposit-Kathode am Messpunkt abhängig ist.

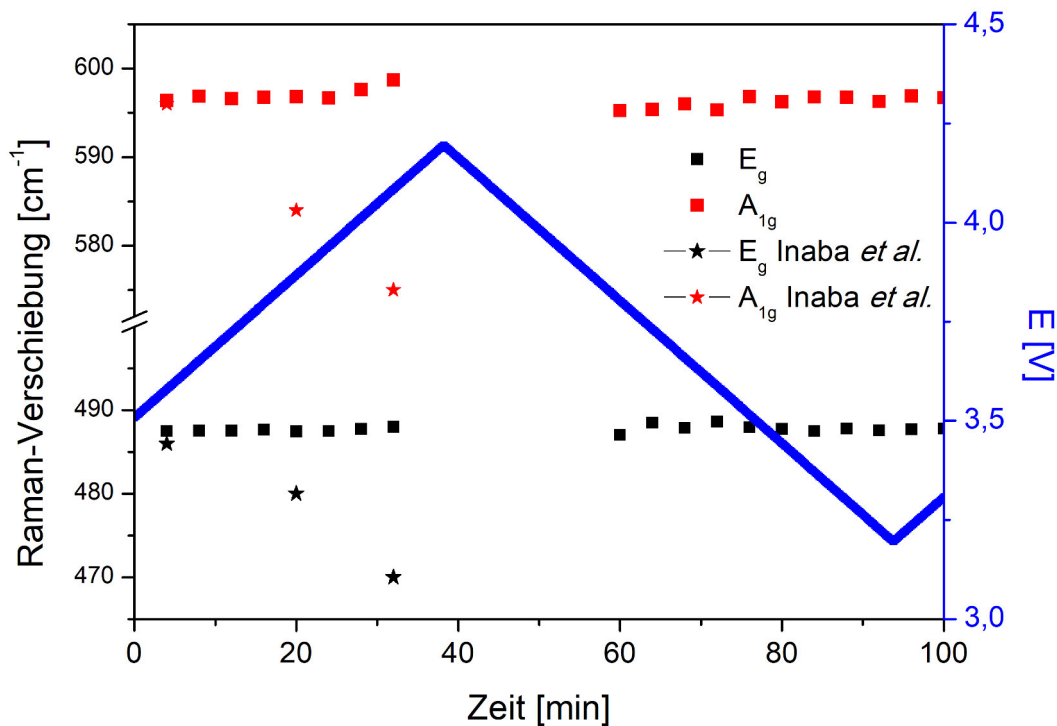


Abbildung 44: Raman-Verschiebung der E_g - und A_{1g} -Bande von LiCoO_2 im Vergleich zur Spannung im ersten Zyklus der CV-Messung. In der Auftragung sind die eigenen experimentellen Daten, sowie die von Inaba *et al.* (INA1997) erhaltenen Daten aufgetragen. Die eigenen Proben wurden unter Verwendung einer 632 nm Laseranregung vermessen. Die Proben von Inaba *et al.* wurden unter Verwendung einer 514 nm Laseranregung vermessen.

6.1.2 NMC-Komposit-Kathode

Auch wurden $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ -Komposit-Kathoden unter Arbeitsbedingungen untersucht. Zur Charakterisierung sind in Abbildung 45 zwei Raman-Spektren von dem Material aufgezeigt. Das schwarze Spektrum zeigt die zusammengebaute Kathode bei einer Spannung von 3,2 V und das rote Spektrum zeigt die geladene Kathode bei einer Spannung von 4,2 V. Beide Spektren zeigen die A_{1g} -Bande des NMC, welche sich bei ungefähr 597 cm^{-1} befindet. Auch die zweite zu erwartende Bande, die E_g -Bande, ist in beiden Spektren als Schulter bei 490 cm^{-1} zu beobachten. Alle anderen Signale im Spektrum lassen sich dem Elektrolyt zuordnen und werden im Abschnitt 6.1.3 diskutiert. Es zeigt sich, wie bereits für LiCoO_2 diskutiert, eine Abhängigkeit der Raman-Intensität von der angelegten Spannung und dem Interkalationsgrad. Im folgenden werden zwei verschiedene NMC-Komposit-Kathoden A und B verglichen, deren elektrochemische Versuchsbedingungen identisch waren. Das zyklische Verhalten der NMC-Komposit-Kathode A lässt sich in Abbildung 46 durch

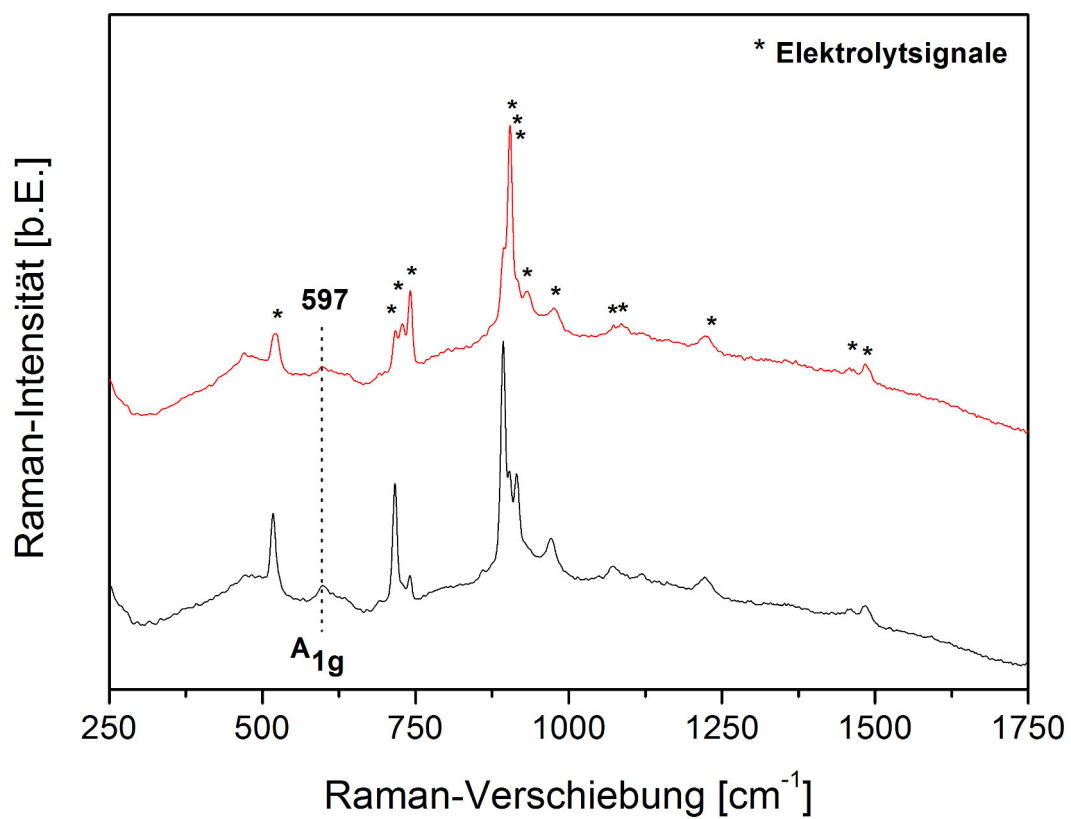


Abbildung 45: Raman-Spektren einer NMC-Komposit-Kathode während der Zyklierung, bei einer Spannung von 3,2 V (Schwarzes Spektrum) und 4,2 V (Rotes Spektrum). Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

Integration der A_{1g} -Bande gegen die Spannung darstellen. Es ist ein ähnliches Verhalten wie bereits beim LiCoO_2 diskutiert festzustellen. Es ist eine Intensitätsänderung während der Zyklierung zu erkennen. Ein Verschwinden der Signale, wie bei LiCoO_2 , tritt nicht ein. Eine systematische Verschiebung der Raman-Signale des NMC ist, wie für LiCoO_2 , ebenfalls nicht zu beobachten. Durch Betrachtung vieler Messungen können unterschiedliche Interkalationsverhalten festgestellt werden. In Abbildung 47 ist das A_{1g} -Bandenintegral der NMC-Komposit-Kathode B dargestellt, die ein anderes Verhalten im Vergleich zu der Kathode A zeigt. Es fällt auf, dass für die weitere NMC-Komposit-Kathode B ein zyklisches Verhalten der A_{1g} -Banden zu erkennen ist. Ebenso hängt dieses zyklische Verhalten mit der Spannung der elektrochemischen Messung zusammen.

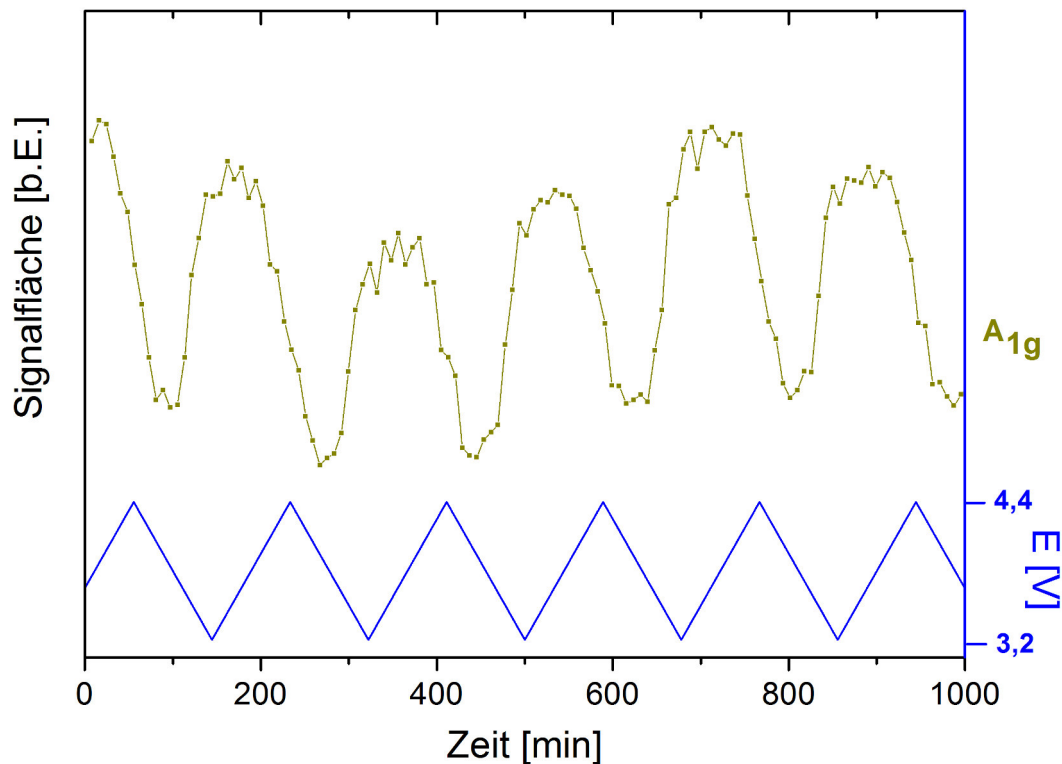


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf des A_{1g} -Bandenintegrals der NMC-Komposit-Kathode A. Es ist ein zyklischer Verlauf des Signals zu erkennen. Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s.

Theoretisch ist ein zu erwartender Verlauf des Integrals des Raman-Signals des NMC ein gegenläufiger Verlauf zur angelegten Spannung. Steigt die Spannung an, werden Lithium-Ionen aus dem Kathodenmaterial ausgebaut, wodurch das Material metallischer wird. Der Streufaktor und die Absorptionseigenschaften des Materials ändern sich und die Raman-Intensität nimmt ab. Bei maximaler Spannung sollte das Raman-Signal somit minimal sein. Sinkt die angelegte Spannung wieder, beginnt die Einlagerung der Lithium-Ionen in die NMC-Komposit-Kathode, wodurch die Raman-Intensität des Signals wieder stärker werden sollte, bis dieses maximal wird, wenn die Spannung ihr Minimum erreicht. Am besten trifft dieses Verhalten auf das Signal der Kathode A in Abbildung 46 zu. Gleichzeitig ist jedoch eine geringe zeitliche Verschiebung zu erkennen. Steigt die Spannung des Systems an, benötigt das Material etwas Zeit, bis es zu einer Veränderung im Spektrum kommt. Zu erkennen ist dies an den breiten Maxima der Kurve. In den Grundlagen wurde erläutert, dass nicht die gesamten Lithium-Ionen wieder in die NMC-Komposit-Kathode eingebaut werden und die Kapazität der Batterie mit steigender Zyklenzahl abnimmt. Eine solche Abnahme kann mit den Differenzen zwischen den Extrema der Raman-Intensität in Verbindung gesetzt werden. Diese nimmt zunächst zyklisch ab. Nach weiteren Zyklen ist jedoch auch

eine Erholung zu beobachten. Die Änderungen innerhalb des Materials fallen gering aus. Das Verhalten der Kathode B in Abbildung 47 unterscheidet sich vom Verhalten der Kathode A. Es ist zu erkennen, dass zunächst eine starke Abnahme der Raman-Intensität stattfindet. Eine Erholung der Raman-Intensität, wie zu Beginn, ist im weiteren Zyklus nicht zu sehen. Ab diesem Punkt läuft das Raman-Signal von Kathode B mit der Spannung und nicht entgegengesetzt zu dieser. Es könnte eine höhere Aktivität innerhalb des Materials für diese Verzögerung verantwortlich sein. Genauso auffällig ist, dass das Raman-Integral lange ansteigt und schnell wieder abfällt. Auch sind die Maxima der Integrale scharfe Peaks im Gegensatz zu den flach verlaufenden Maxima von Kathode A. Es könnte sich bei dem untersuchten Punkt, nach zwei durchlaufenen Zyklen, um einen lithiumarmen Punkt innerhalb des Materials handeln. Durch das Anlegen der Spannung werden Lithium-Ionen in der gesamten Kathode ausgebaut. Da an diesem Punkt ein Mangel herrscht, werden deshalb frei gewordene Lithium-Ionen eingebaut. Wird die Spannung wieder gesenkt, verändert sich das Material so, dass ein Lithiumeinbau an einer anderen Stelle im Material energetisch günstiger sein könnte, weshalb die Lithium-Ionen an diesem Punkt wieder ausgebaut werden. Damit zeigt die Kathode A ein typisches Verhalten. Beim Laden der Batterie werden Lithium-Ionen ausgebaut und beim Entladen wieder in die Komposit-Kathode eingebaut. Dagegen zeigt Kathode B ein untypisches Verhalten. Beim Laden werden Lithium-Ionen nicht ausgebaut sondern eingebaut, d.h. sie verbleiben im Festkörper und stehen dem System nicht zur Verfügung.

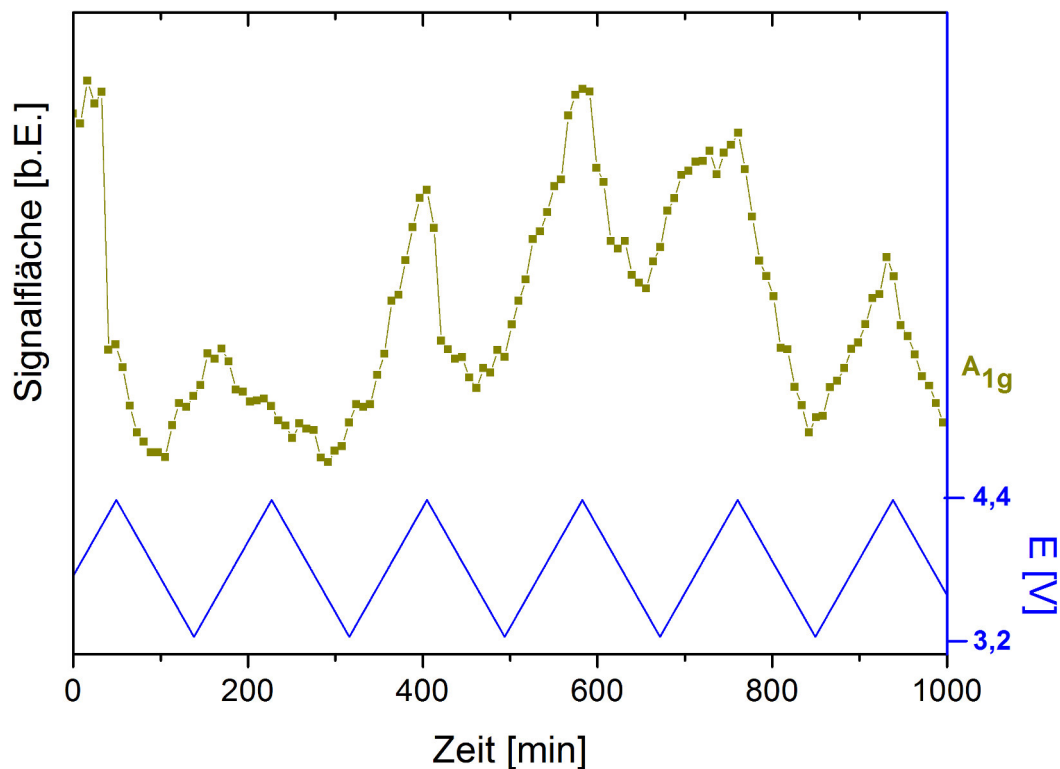


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des A_{1g} -Bandenintegrals der NMC-Komposit-Kathode B. Es ist kein typisches Verhalten zu erkennen. Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s.

6.1.3 Dynamik des Elektrolyten unter Arbeitsbedingungen

Die Verwendung von 632 nm als Anregungswellenlänge ermöglicht Einblicke in die Dynamik des Elektrolyten. Es ist zu erwähnen, dass verschiedene Verhaltensweisen des Elektrolyten beobachtet wurden. Diese sind die Abwesenheit des Elektrolyten, die An- und Abreicherung des Elektrolyten im Messbereich und eine Dynamik des Elektrolyten während der Koordination der Li^+ -Ionen durch das Lösungsmittel. Zunächst erfolgt eine Charakterisierung und Zuordnung der Elektrolyt-Signale, anschließend sollen die Verhaltensweisen näher diskutiert und schließlich die Dynamik dargestellt werden.

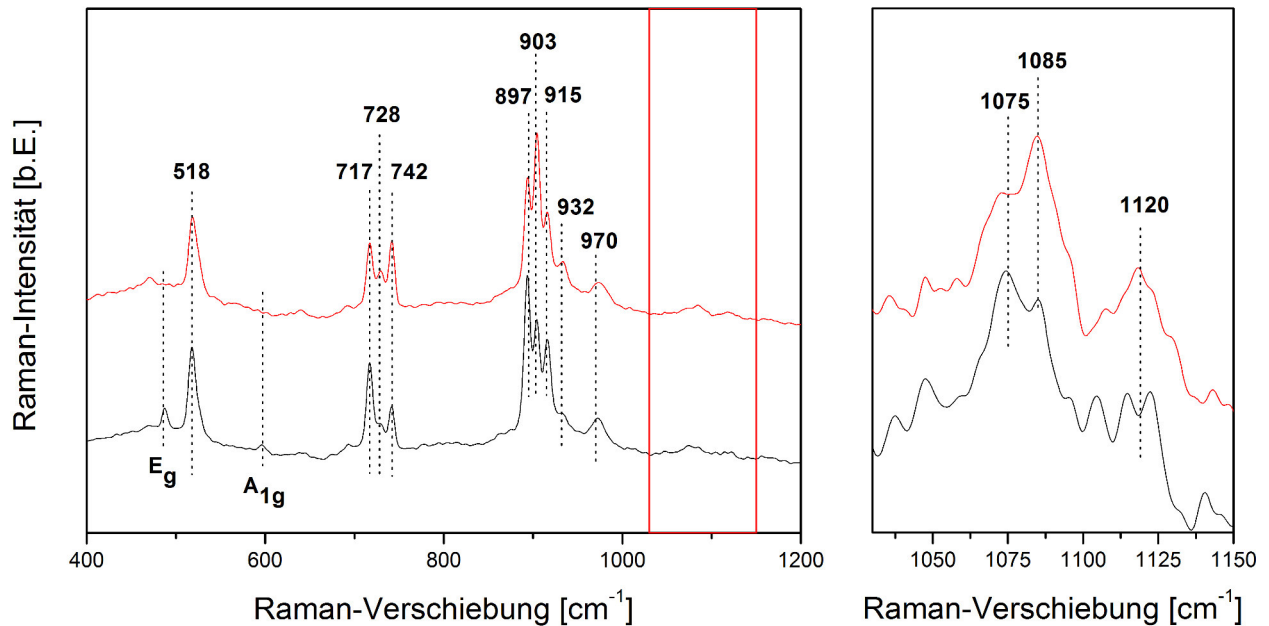


Abbildung 48: Typische Raman-Spektren einer *in situ* Messung während der Zyklierung, bei einer Spannung von 4,2 V (Schwarzes Spektrum) und 3,2 V (Rotes Spektrum). Links: Übersichtsspektrum. Rechts: Detailsansicht des rot markierten Bereichs (Links). Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

Der Elektrolyt konventioneller Lithium-Ionen-Batterien setzt sich aus LiPF_6 und einer Mischung organischer Lösungsmittel wie z.B. Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) zusammen. Diese Kombination gewährleistet eine hohe Ionenleitfähigkeit und die enthaltenen Verbindungen sind im benötigten Potentialfenster (3,2 bis 4,2 V) stabil [PAL2009]. In den Raman-Spektren in Abbildung 48 sind eine zusammengebaute Komposit-Kathode (schwarzes Spektrum, 3,2 V) und eine geladene Kathode (rotes Spektrum, 4,2 V) abgebildet. Eine Dynamik der Elektrolytsignale ist zu sehen. In den Spektren zeigt das PF_6^- -Anion bei 742 cm^{-1} ein Signal. Weitere EC-Signale sind bei 717 cm^{-1} , 897 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} und 1483 cm^{-1} , sowie für DMC bei 518 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} und 1459 cm^{-1} zu erkennen (siehe auch Abbildung A6 im Anhang). Im Bereich von $2850\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ werden die C-H-Bindungen von EC und DMC zu Streckschwingungen angeregt (siehe Abbildung A7 im Anhang). Durch Wechselwirkung zwischen LiPF_6 und dem Lösungsmittel sind außerdem Signale bei 728 cm^{-1} , 903 cm^{-1} , 932 cm^{-1} und 1085 cm^{-1} zu sehen. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand der Literatur [ARO2000, KAT1975, FOR1971, YAN2018, BUR2005, CHE2019].

Abbildung 49 zeigt die drei Elektrolytbanden, 717 , 728 und 742 cm^{-1} , im zeitlichen Verlauf mit der Spannung. Die integrierte Intensität der Bande von (717 cm^{-1}) EC läuft gegenläufig zu den anderen beiden Signalen. Hingegen verlaufen die integrierten Intensitäten der Banden von (728 cm^{-1}) EC-Li^+ und des (742 cm^{-1}) PF_6^- -Anion gegenläufig zur Span-

nung. Es zeigt sich eine Korrelation in der Intensitätsänderung. Während das EC-Signal (717 cm^{-1}) um einen Faktor von ungefähr drei sinkt, steigt das Signal des EC-Li^+ um einen Faktor von ungefähr drei. Die Änderungen der Raman-Intensitäten lassen sich auf Konzentrationsänderungen der Spezies zurückführen [DOI2016, KON2000]. Lombardo *et al.* beobachten durch Lithiumdiffusion in ein Polymer einer Lithium-Ionen-Zelle (Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DMC) Raman-Intensitätsunterschiede der Elektrolyt-Signale [LOM2014]. Lee *et al.* zeigen mittels FTIR durch Konzentrationsänderungen des Elektrolyten eine Veränderung der Verhältnisse der Elektrolyt-Signale im Spektrum [LEE2017]. Yamanaka *et al.* beobachten ebenfalls ein Intensitätsveränderung der Elektrolyt-Signale in einer Lithium-Ionen-Batterie (LiCoO_2 /Graphit, Elektrolyt: LiClO_4 in EC/DEC), welche jedoch nicht zu Beginn der Messung zu erkennen ist und erst im Verlauf der Messung sichtbar wird. Sie führen dies auf eine gebildete Diffusionsbarriere (SEI) zurück. Im Kontrollexperiment setzen sie eine synthetische Diffusionsbarriere ein und beobachten eine Änderung der Intensitäten von Beginn der Messung an [YAMA2017]. Es lässt sich vermuten, dass beim Ausbau von Lithium aus dem Aktivmaterial dieses in den Elektrolyt wandert und dort von den Lösungsmittelmolekülen solvatisiert wird. Dies führt zur Abnahme der Raman-Intensität des freien Lösungsmittels (EC-Signal) und der Zunahme der solvatisierten Lithium-Ionen mit den koordinierten Molekülen des Lösungsmittels (EC-Li^+). Es zeigt sich, dass dies ein reversibler Prozess ist. Simulationsexperimente zeigen eine energetisch bevorzugte Solvation durch vier Elektrolytmoleküle: $\text{Li}^+(\text{EC})_4$ und $\text{PF}_6^-(\text{EC})_4$ [BHA2015].

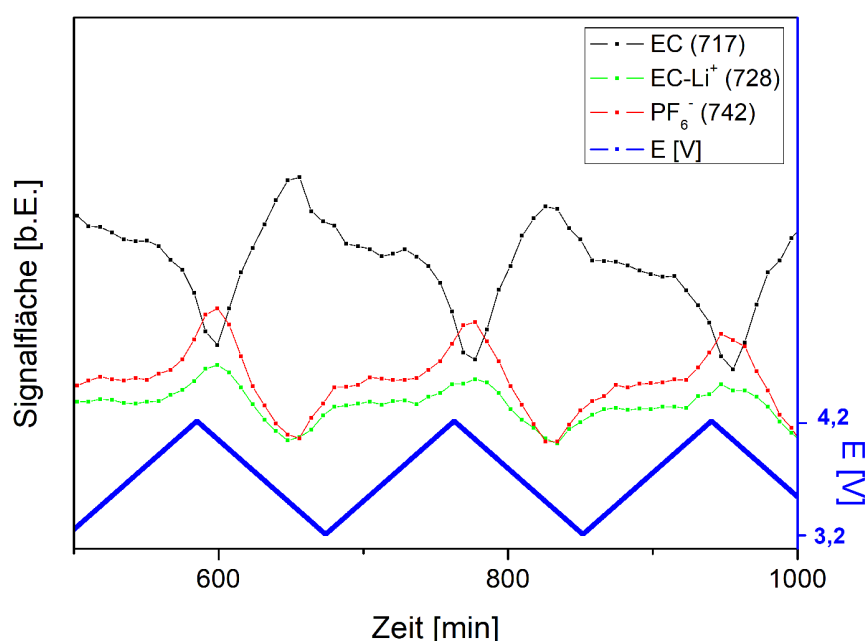


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf der integrierten Elektrolyt-Signale (717 , 728 und 742 cm^{-1}) im Vergleich zur Spannung.

Die Dynamik lässt sich auch für weitere Banden des Elektrolyten, 892 , 903 , 915 und 932 cm^{-1} , in Abbildung 50 demonstrieren. Es zeigt sich zudem, dass sowohl das Lösungsmittel EC als auch DMC Lithium solvatisiert. Die stärkere Intensitätsänderung der EC-Signale gegenüber den DMC-Signalen deckt sich mit den Ergebnissen von Aroca *et al.* und Morita *et al.*, dass zunächst primär Lithium durch EC solvatisiert wird und anschließend durch DMC [ARO2000, MOR1998]. Auch zeigen weitere Banden, bei 1075 und 1085 cm^{-1} , mit geringerer Intensität ein zyklisches Verhalten durch Solvation. Dabei kann das Signal bei 1085 cm^{-1} dem koordiniertem Lösungsmittel EC mit Lithium-Ionen zu-

geordnet werden. Die Solvation durch DMC lässt sich auch in Abbildung 51 beobachten. Das Signal des DMC bei 518 cm^{-1} zeigt eine reversible Intensitätsabnahme und eine Raman-Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Dies konnte bereits von Forster *et al.* gezeigt werden [FOR2014]. Gleiches Verhalten lässt sich für das Signal des DMC bei 970 cm^{-1} erkennen (siehe Abbildung 48). In Abbildung 52 ist der vorgeschlagene Ablauf der Solvation schematisch aufgezeigt. Beim Laden wird Lithium aus dem Aktivmaterial deinterkaliert und durch den Elektrolyten solvatisiert. Beim Entladen wird Lithium aus dem Elektrolyten in das Aktivmaterial interkaliert. Eine diskutierte Koordination mit vier EC-Molekülen wird dargestellt [BHA2015].

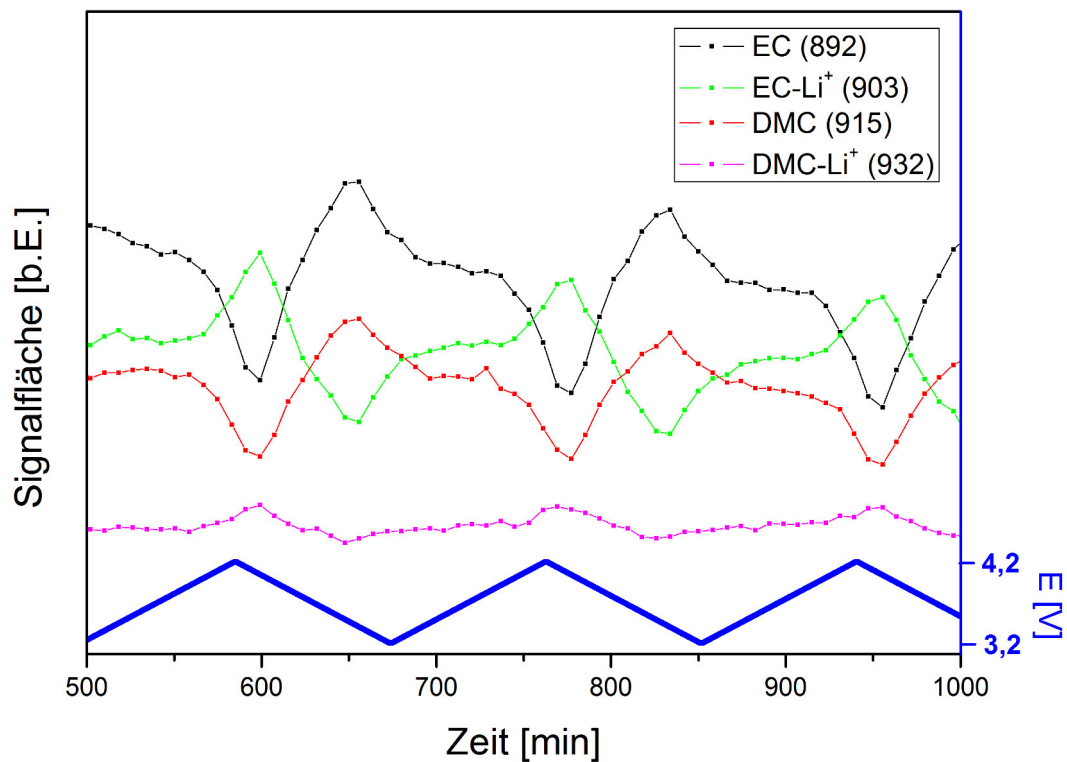


Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf der integrierten Elektrolyt-Signale (892 , 903 , 915 und 932 cm^{-1}) im Vergleich zur Spannung während der elektrochemischen Zyklierung.

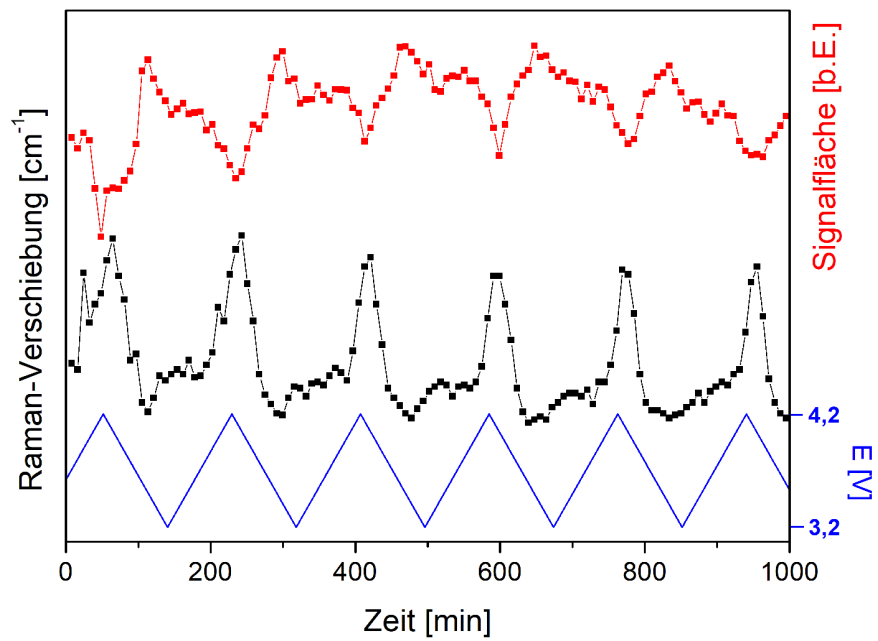


Abbildung 51: Analyse des DMC-Signals (518 cm^{-1}). Unten: In schwarz die Raman-Verschiebung. Oben: In rot die Signalfäche.

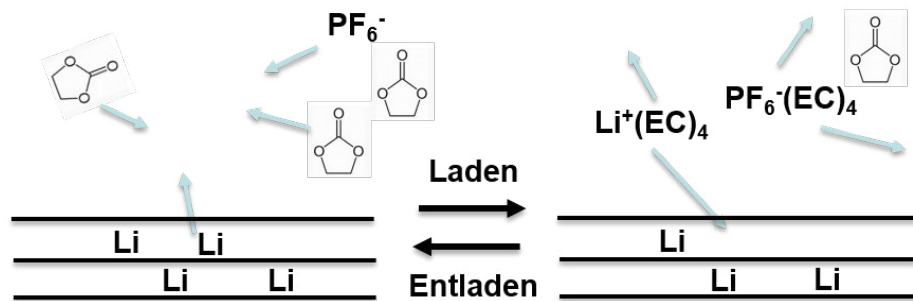


Abbildung 52: Schematischer Ablauf der Solvation der Lithium-Ionen unter Arbeitsbedingungen.

6.1.4 Korrelation zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt unter Arbeitsbedingungen

In den Abbildung 53 und 54 sollen Zusammenhänge zwischen den Verhaltensweisen der Aktivmaterialien (LiCoO_2 und NMC) und des Elektrolyten aufgezeigt werden. Dazu werden verschiedene Experimente dargestellt. In der linken Graphik von Abbildung 53 sind die integrierten Signalfächen des Aktivmaterials und des Elektrolyten mit der angelegten Spannung gegen die Zeit dargestellt. Es ist ein typisches Interkalationsverhalten des Aktivmaterials zu erkennen. Die Signale des Elektrolyten zeigen keine Intensitätsänderungen während der elektrochemischen Zyklierung. Im Gegensatz dazu zeigen die Elektrolytsignale in der rechten Graphik eine Dynamik während der elektrochemischen Zyklierung. Auch ist das typische Interkalationsverhalten des Aktivmaterials zu sehen. Damit lässt sich in der rechten Graphik der Abbildung 53 das als typisch angesehene Zusammenspiel der De- und Interkalation der Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterials und der Solvation der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten beobachten. Dies spricht dafür, dass die Lithium-Ionen an dieser Stelle aus dem Festkörper austreten und in den Elektrolyten übergehen. Dagegen lassen sich in der linken Graphik in Abbildung 53 nur eine De- und Interkaltion der Lithium-Ionen im Aktivmaterial erkennen. Der Elektrolyt ist vorhanden und zeigt Intensitätsschwankungen aber kein messbares Solvatationsverhalten. Demnach findet möglicherweise eine Festkörperdiffusion der Lithium-Ionen in dem Aktivmaterial und kein messbarer Austausch mit dem Elektrolyten statt. Unter Betrachtung der in Abbildung 54 gezeigten Verhalten des Aktivmaterials und Elektrolyten lassen sich weitere Verhaltensweisen feststellen. In der linken Graphik in Abbildung 54 sind keine Signale des Elektrolyten im Spektrum zu identifizieren. Zudem ist in den ersten beiden Zyklen zunächst kein Interkalationsverhalten des Aktivmaterials zu erkennen. Ab dem dritten Zyklus ist ein verzögertes Interkalationsverhalten des Aktivmaterials festzustellen, das im fünften Zyklus wieder abnimmt. In der rechten Graphik in Abbildung 54 können sowohl für das Aktivmaterial wie auch für den Elektrolyten keine Intensitätsänderungen beobachtet werden. Es können somit inaktive Zonen des Aktivmaterials angenommen werden, die kein messbares Interkalationsverhalten zeigen und nicht aktiv an der Interkalation teilnehmen. Die linke Graphik in Abbildung 54 zeigt auch, dass solche inaktiven Bereiche bei fortgeschrittener Zyklierung wieder aktiv werden können und auch erneut inaktiv werden können. Es ist anzumerken, dass im Falle einer messbaren Dynamik des Elektrolyten kein verzögertes oder inaktives Interkalationsverhalten des Aktivmaterials zu sehen ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist stets ein typisches Zusammenspiel der Interkalation und Solvation zu verfolgen.

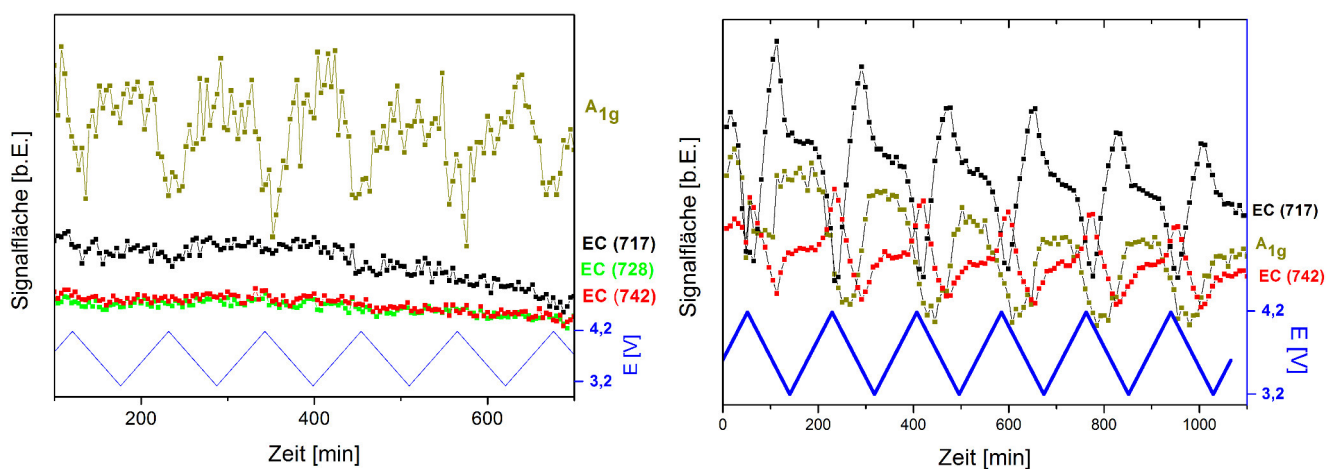


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf der integrierten Signale des Aktivmaterials und des Elektrolyten während der elektrochemischen Zyklierung. Links: Interkalation des Aktivmaterials. Rechts: Interkalation des Aktivmaterials und Solvation der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten.

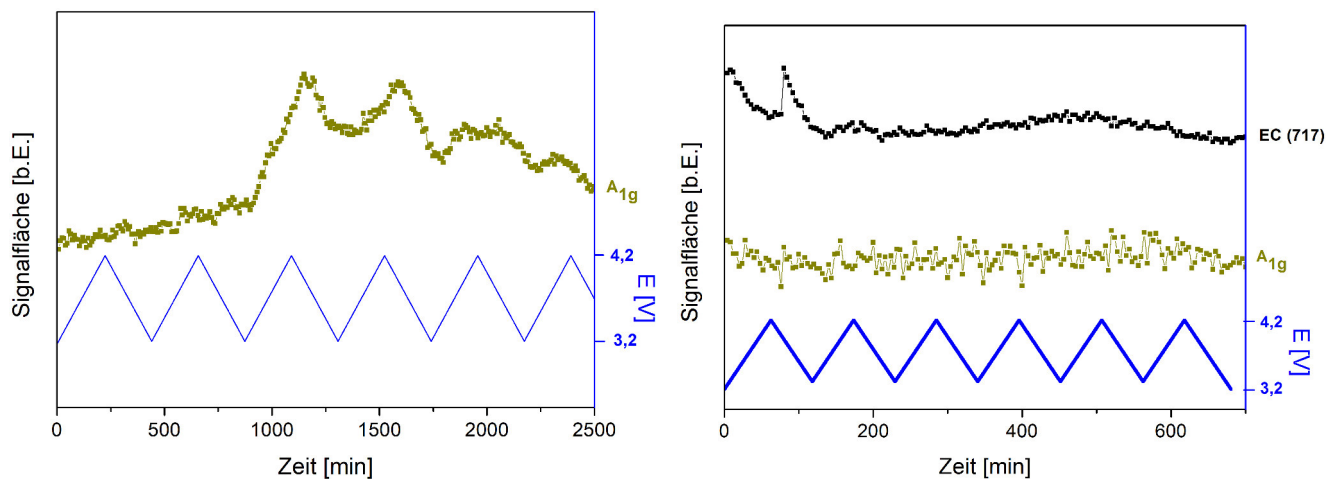


Abbildung 54: Zeitlicher Verlauf der integrierten Signale des Aktivmaterials und des Elektrolyten während der elektrochemischen Zyklierung. Links: Interkalation des Aktivmaterials. Rechts: Keine Interkalation des Aktivmaterials.

6.2 Schlussfolgerung

Mit der *in situ* Raman-Spektroskopie kann das Interkalationsverhalten der Aktivmaterialien LiCoO_2 und NMC analysiert werden. Es ergab sich eine Abhängigkeit der Raman-aktiven Signale (E_g und A_{1g}) von der Spannung während der elektrochemischen Zyklierung. Die Raman-Intensitäten sinken beim Laden, wenn die Spannung erhöht wird. Und sie steigt wieder beim Entladen an, wenn die Spannung gesenkt wird. Jedoch ist eine Raman-Intensitätsabnahme nach einem Zyklus im Vergleich zur Raman-Intensität zu Beginn der Messungen auffällig. Dies lässt sich auf mögliche Lithiumverluste zurückführen. Im Gegensatz zur Literatur lässt sich keine Abhängigkeit der Raman-Verschiebung der beiden Raman-aktiven Signale von der Spannung in den Raman-Spektren feststellen. Die Änderung der Raman-Intensität mit der Spannung zeigt die Reversibilität der De- und Interkalation der beiden Aktivmaterialien als Elektrodenmaterialien. Neben den Signalen für die Aktivmaterialien kann auch eine Intensitätsänderung der Elektrolytsignale unter Arbeitsbedingungen der Lithium-Ionen-Batterie identifiziert werden. Diese Änderungen lassen sich auf verschiedene Verhaltensweisen zurückführen. Zum Einen kann eine Solvation der Lithium-Ionen durch die Lösungsmittel im Elektrolyten angenommen werden, zum Anderen eine Konzentrationsänderung des Elektrolyten im Messbereich. Zuletzt besteht die Möglichkeit einer Abwesenheit des Elektrolyten im Messbereich. Eine direkte Korrelation zwischen dem Raman-Signal der Aktivmaterialien und des Elektrolyten kann ermittelt werden. Während der Interkalation der Lithium-Ionen im Aktivmaterial kann gleichzeitig eine Dynamik durch Solvation der Lithium-Ionen im Elektrolyten den Messungen entnommen werden. Zum Anderen kann Festkörperdiffusion der Lithium-Ionen angenommen werden, während Interkalationsverhalten der Aktivmaterialien beobachtet werden kann, jedoch keine messbare Dynamik im Elektrolyten zu sehen ist. Im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Werte für den Diffusionskoeffizienten von LiCoO_2 -Dünnschichtfilmen variieren in der Literatur zwischen 10^{-14} und $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [XIA2006]. Über das mittlere Abstandsquadrat $\langle x^2 \rangle$, das ein Molekül in der Zeit t durch Diffusion zurücklegt, lässt sich eine Abschätzung des mittleren Diffusionsabstands während einer Raman-Messung (240 s) bestimmen. Dieser mittlere Diffusionsabstand beträgt circa 7 cm womit sich Lithium-Diffusion beobachten lässt. Es zeigt sich unterschiedliches Diffusionsverhalten im Festkörper. Zum Einen eine typische Interkalation, zum Anderen ein verzögertes über temporär inaktives bis dauerhaft inaktives Interkalationsverhalten im Festkörper. Während messbarer Dynamik des Elektrolyten lässt sich hingegen immer

typisch angenommenes Interkalationsverhalten beobachten. Basierend auf den durchgeführten Raman-Experimenten kann der Schluss gezogen werden, dass die Raman-Spektroskopie ein anwendbares Verfahren zur Verfolgung der dynamischen Prozesse sowohl der Aktivmaterialien, LiCoO_2 und NMC, als auch des Elektrolyten während des reversiblen elektrochemischen Prozesses der Lithium-Ionen-Batterie ist. In Abbildung 55 sind die aus dieser Arbeit gewonnenen Abläufe der Aktivmaterialien und des Elektrolyten schematisch dargestellt. Wie im linken Teil der Graphik dargestellt kann Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialien beobachtet werden. Im mittleren Teil der Graphik sind temporär inaktive oder dauerhaft inaktive Partikel des Aktivmaterials auszumachen. Und es kann, im rechten Teil der Graphik, das typische Zusammenspiel von Interkalation und Solvation analysiert werden. Dies zeigt, neben der in Kapitel 4.1 diskutierten heterogenen Zusammensetzung der Komposit-Kathoden, auch heterogenes Verhalten der Kathoden. Die elektrochemischen Prozesse verlaufen nicht homogen an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche [NOV2000, GRO2014, HEB2015]. Zum Einen erfolgt der Austausch der Lithium-Ionen nicht auf der gesamten Elektrodenoberfläche. Zum Anderen zeigen die Aktivmaterialien heterogenes Interkalationsverhalten während der elektrochemischen Zyklierung.

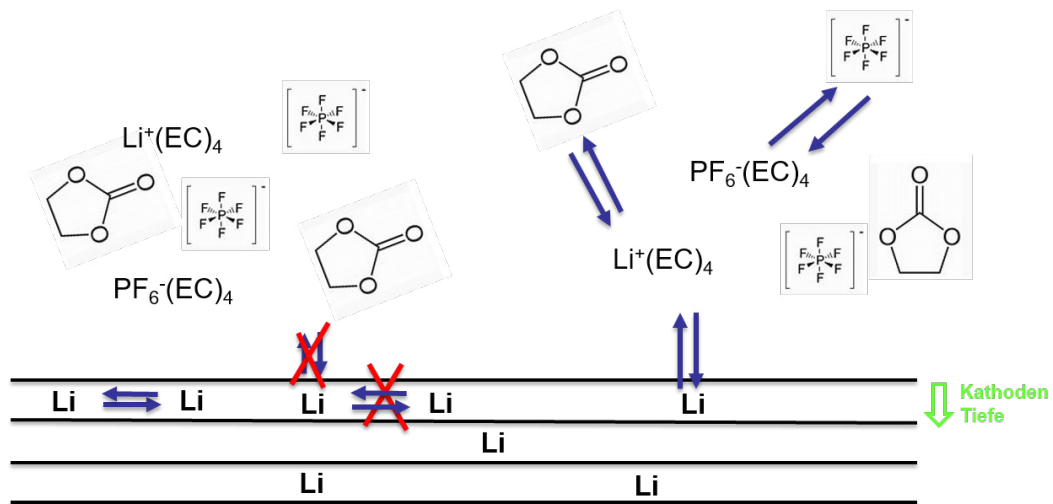


Abbildung 55: Schematische Abläufe des Aktivmaterials und des Elektrolyten der Lithium-Ionen unter Arbeitsbedingungen. Für Details siehe Text.

7 Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)

Die handelsübliche Lithium-Ionen-Batterie enthält z.B. LiCoO_2 als Kathodenmaterial. LiCoO_2 zeichnet sich durch eine hohe spezifische Kapazität, eine geringe Selbstentladung und eine hohe Lebensdauer aus [ANT2004]. Während der anfänglichen Lade- und Entladevorgänge des Lithium-Ionen-Akkus bildet sich eine Überzugsschicht (SEI = Festelektrolyt-Grenzfläche) auf der Elektrodenoberfläche. Diese entsteht aufgrund der Reaktion zwischen dem Elektrolyten und dem Kathodenmaterial, das die Kapazität und Lebensdauer der Batterie beeinflussen kann [ETA2011, HAU2015]. Eine detaillierte Charakterisierung der Zusammensetzung und der Bildungsprozesse der Deckschicht ist daher wesentlich für den effizienten Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien [VET2005, TRI2018]. Diese Schicht ist für Lithium-Ionen durchlässig und bewirkt eine Passivierung des Elektrodenmaterials [ETA2011], wodurch es vor weiteren Reaktionen an der Oberfläche und der Dendritenbildung geschützt wird [AUR2000]. Aufgrund der Bildung der SEI-Schicht können jedoch einige der Lithium-Ionen irreversibel verloren gehen. Darüber hinaus stellt sie einen zusätzlichen Diffusionswiderstand dar. Dies kann abhängig von der Ionenleitfähigkeit der gebildeten Schicht geschwindigkeitsbestimmend sein [EDS2004]. Berichte über die chemische Zusammensetzung der SEI-Schicht umfassen anorganische Verbindungen wie Li_2O , LiF und Li_2CO_3 [TRI2018, AUR2000] und organische Verbindungen wie ROCO_2Li , ROLi und LiOH [TRI2018, AUR2002, PEL2017, AUR1995, AUR1999, VER2010]. Zur Untersuchung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche stehen mehrere *ex situ* aber nur wenige *in situ* Techniken zur Verfügung [TRI2018], wie Röntgenreflektometrie (XRR), Neutronenreflektometrie (NR) und oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) [TRI2018, PEL2017, VER2010]. Zur Charakterisierung der Elektrodenmaterialien hat sich die Raman-Spektroskopie als leistungsstarke Methode erwiesen, da sie ohne spezifische Probenvorbereitung durchgeführt werden kann und sich für *in situ* Messungen eignet [TRI2018, BAD2008]. Durch Analyse der Dynamik im Aktivmaterial während des elektrochemischen Prozesses können Beziehungen zwischen elektrochemischer Performance und strukturellen Veränderungen hergestellt werden. Ein Nachteil der normalen Raman-Spektroskopie ist ihre geringe Empfindlichkeit. Dies erschwert den Nachweis der SEI-Schicht [ANE2011]. Dieses Problem kann jedoch unter Verwendung von SERS behoben werden [FLE1974], da sie eine Signalverstärkung von bis zu sechs Größenordnungen [STI2008] in der Nähe von rauen Au-, Ag- oder Cu-Oberflächen [ANE2011] liefert. Dadurch wurde die Identifizierung chemischer Spezies und detaillierte strukturelle Charakterisierung in verschiedenen Forschungsbereichen, einschließlich Materialwissenschaften, Biosensorik, Katalyse und Elektrochemie ermöglicht [SHA2012]. Elektrochemische Elektroden sind typischerweise Metalloberflächen, die die direkte Anwendung von SERS gewährleisten, um das Verhalten adsorbierter Moleküle zu untersuchen [SHA2012, FLO2004, OLS2010, VAN1984, PAX2011]. Ein Beispiel sind Tetrathiafulvalen (TTF)-Derivate, die häufig in Mechanostereochemie und molekularen elektronischen Geräten genutzt werden [SHA2012, FLO2004, OLS2010]. Mit SHINERS kann der SERS-Effekt auf jede Probenoberfläche übertragen werden, indem Metallnanopartikel mit einer inerten Hülle beschichtet werden wie SiO_2 oder Al_2O_3 [LI2010]. Hy *et al.* wendeten diesen Ansatz auf Oberflächenreaktionen an lithiumreichen Kathodenmaterialien ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$, $0 \leq x \leq 0,5$) während der elektrochemischen Zyklierung an und berichteten über den Nachweis von intermediär gebildetem Li_2O , welches zu Li_2CO_3 weiterreagiert, auf Grund von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten an der Kathode [HY2014]. Im Zusammenhang mit Lithium-Ionen und Lithium- O_2 -Zellen beobachteten Galloway *et al.* die Bildung von LiO_2 , Li_2O_2 und Li_2CO_3 auf Lithiummetall und auf planaren Kohlenstoffelektroden-Grenzflächen sowie auf Kohlenstoff-Komposit-Elektroden [GAL2017].

In dieser Arbeit wird SHINERS verwendet, um LiCoO₂-Komposit-Kathoden während der elektrochemischen Zyklierung zu untersuchen. Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung der isolierten Au@SiO₂-Nanopartikel aufgezeigt. Anschließend werden die Nanopartikel auf LiCoO₂-Komposit-Kathoden verwendet, um chemische Spezies der SEI-Schicht zu identifizieren und ihr dynamisches Verhalten unter Arbeitsbedingungen zu analysieren.

7.1 Au@SiO₂-Nanopartikel

Gold-Nanopartikel können durch Reduktion von Goldchlorsäure (HAuCl₄) mit Natriumcitrat (TSC) hergestellt werden (siehe Abbildung 56). Erste Untersuchungen zu der, in der Literatur als Standard-Citrat-Verfahren bezeichneten, Synthese wurden 1951 von Turkevich *et al.* durchgeführt. Es gelang sphärische Gold-Nanopartikel reproduzierbar herzustellen [TUR1951]. Die Größe der Nanopartikel ist abhängig von der zugegebenen TSC-Menge. Nach Frens *et al.* hängt sie nicht von dem Anteil an reduzierter Goldchlorsäure ab, sondern von der Anzahl an Keimen, welche gebildet werden. Einer schnellen Keimbildung folgt das diffusionskontrollierte Wachstum der Nanopartikel im weiteren Reaktionsverlauf. Es wurde nachgewiesen, dass die Goldchlorsäure unabhängig von der TSC-Menge vollständig reduziert wird [FRE1973]. Verschiedene Untersuchungen haben ergeben, dass sich der Durchmesser der Gold-Nanopartikel bis zu einem steigenden TSC/Gold-Verhältnis von zwei zunächst deutlich kleiner wird. Eine Erhöhung der TSC-Menge führt lediglich zu geringen Veränderungen im Partikeldurchmesser [KUM2007].

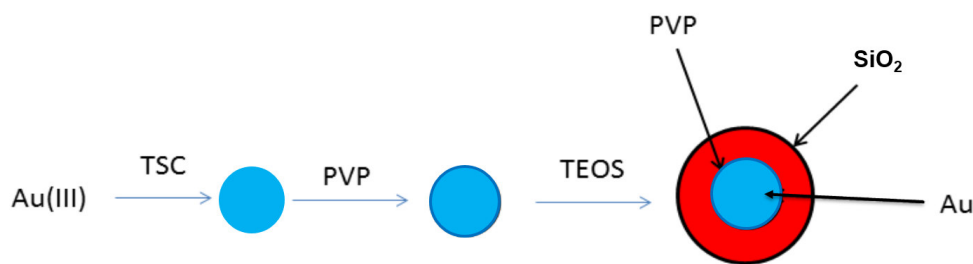
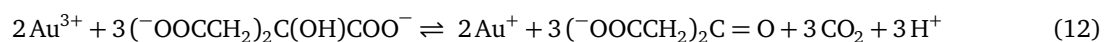
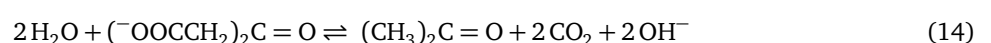


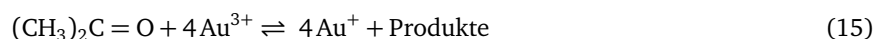
Abbildung 56: Reaktionsschema zur Bildung der Au@SiO₂-Nanopartikel.

Eine Vielzahl mechanistischer Untersuchungen hat ergeben, dass Natriumcitrat bzw. sein Oxidationsprodukt Acetondicarbonsäure während der Synthese nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Stabilisator fungiert. Erst wird Au³⁺ zu Au⁺ reduziert (Gleichung 12), welches einen multimolekularen Komplex mit Acetondicarbonsäure bildet. Dieser disproportioniert im nächsten Schritt zu elementarem Gold und Au³⁺ (Gleichung 13) [KUM2007].



Außerdem kann Acetondicarbonsäure zu Aceton reagieren, welches ebenfalls reduzierend auf Au³⁺ wirkt (Gleichungen 14 und 15). Dadurch wird auch bei niedrigen TSC/Gold-Verhältnissen eine vollständige Umsetzung der Goldchlorsäure erreicht [KUM2007].





Eine weitere Funktion wird dem Natriumcitrat in seiner Rolle als schwache Base zugeschrieben. Nach Ji *et al.* läuft die Bildung der Gold-Nanopartikel bei hohen Citrat/Gold Verhältnissen (ca. 3,5:1) nach einem anderen Mechanismus ab [JI2007]. Für die spektroskopische Anwendung der Gold-Nanopartikel ist dieser Aspekt jedoch nicht relevant, da Partikel bei großer Citrat-Menge einen zu kleinen Durchmesser aufweisen.

Im zweiten Syntheseschritt werden die hergestellten Nanopartikel mit SiO_2 beschichtet (siehe Abbildung 56). Die Beschichtung erfolgt z.B. mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) in Ethanol als Lösungsmittel unter Zusatz von Wasser und Ammoniumhydroxid (NH_4OH), deren ideale Mengen von Stöber *et al.* ermittelt wurden [STOE1968]. NH_4OH katalysiert hierbei die Hydrolyse von TEOS zur Bildung der SiO_2 -Schicht [ZHA2016]. Außerdem werden ohne NH_4OH keine sphärischen Partikel, sondern Partikel mit unregelmäßiger Form gebildet [STOE1968]. Die Goldnanopartikel sind nur in wässriger Lösung stabil, was die Synthese in Ethanol erschwert [GRA2003]. Deswegen wird Polyvinylpyrrolidon (PVP) zugefügt. Ohne Zugabe von PVP wird eine Aggregation der Goldpartikel beobachtet und es bilden sich Siliciumoxid-Partikel ohne Gold-Kern aus. Die Oberfläche der Gold-Nanopartikel ist in basischer Umgebung negativ geladen. PVP stabilisiert die negative Ladung und erhöht die Affinität zwischen TEOS und Gold, indem es die Abstoßung senkt. Ab einer bestimmten Menge an PVP wird eine konzentrische Schicht an SiO_2 erhalten, da die Gold-Oberfläche vollständig von PVP bedeckt werden kann. Diese Menge wurde von Zhao *et al.* experimentell bestimmt [ZHA2016].

Nanopartikel liegen mit einem Durchmesser unter 100 nm zwischen den Grenzfällen von Stoffen mit einer Teilchenzahl größer als 10^{23} und einzelnen Atomen. In diesem Bereich sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Partikelgröße abhängig. Der Anteil der Atome an der Oberfläche ist größer als der Anteil an Atomen im Inneren des Teilchens. Die Atome an der Oberfläche befinden sich in einem energetisch höherem Zustand gegenüber den Atomen im Innern des Teilchens, da sie eine geringere Zahl an Nachbarn haben. In Nanopartikeln sind wenige Atome agglomeriert, womit die Zahl an Elektronen kleiner ist gegenüber der von Teilchen. Es vergrößert sich der Anteil zwischen den einzelnen Energieniveaus. Die Bandstruktur, die für die *bulk*-Materialien typisch ist, fängt an in diskrete Niveaus überzugehen. Dies verläuft gleichzeitig mit dem Verschwinden der oberen Energieniveaus des Valenzbandes und der unteren Energieniveaus des Leitungsbandes. Dadurch wird die Energielücke zwischen den beiden Bändern größer, je kleiner die Nanopartikel sind [MAS2011]. Die Charakterisierung der Gold-Nanopartikel erfolgt z.B. über die UV-Vis-Spektroskopie. Durch die Wechselwirkung zwischen Licht und den metallischen Nanopartikeln werden diese zu einer lokalisierten Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (LSPR) angeregt. Die Frequenz der Schwingung ist abhängig von Größe, Form und Zusammensetzung der Nanopartikel. Gold-Nanopartikel zeigen eine ausgeprägte Oberflächen-Plasmonen-Resonanz in einem Bereich von 500 bis 600 nm, deren exakte Position abhängig von der Partikelgröße und den optischen und elektronischen Eigenschaften der näheren Umgebung ist [BOH2007, UND1994]. Abbildung 57 zeigt den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen der Lage der LSPR und dem Durchmesser der Gold-Nanopartikel. Es zeigt sich eine Rotverschiebung bei zunehmendem Partikeldurchmesser [MUEL2014].

Durch Beschichtung der Nanopartikel mit SiO_2 wird das UV-Vis-Maximum aufgrund des höheren Brechungsindex von Siliciumoxid gegenüber Gold nochmals in Richtung größerer Wellenlängen verschoben [LI2010, LIZ1996, YE2008]. Li *et al.* stellten eine leichte Verschiebung der LSPR zu höheren Wellenlängen mit zunehmender SiO_2 -Schichtdicke fest. Eine Schale aus SiO_2 ist zwar elektronisch inert, aber der unterschiedliche Brechungsindex im Vergleich zum Gold selbst und zum Lösungsmittel Wasser bewirkt eine leichte Rotverschiebung der Plasmonenbande [LIZ1996]. Daher eignet sich

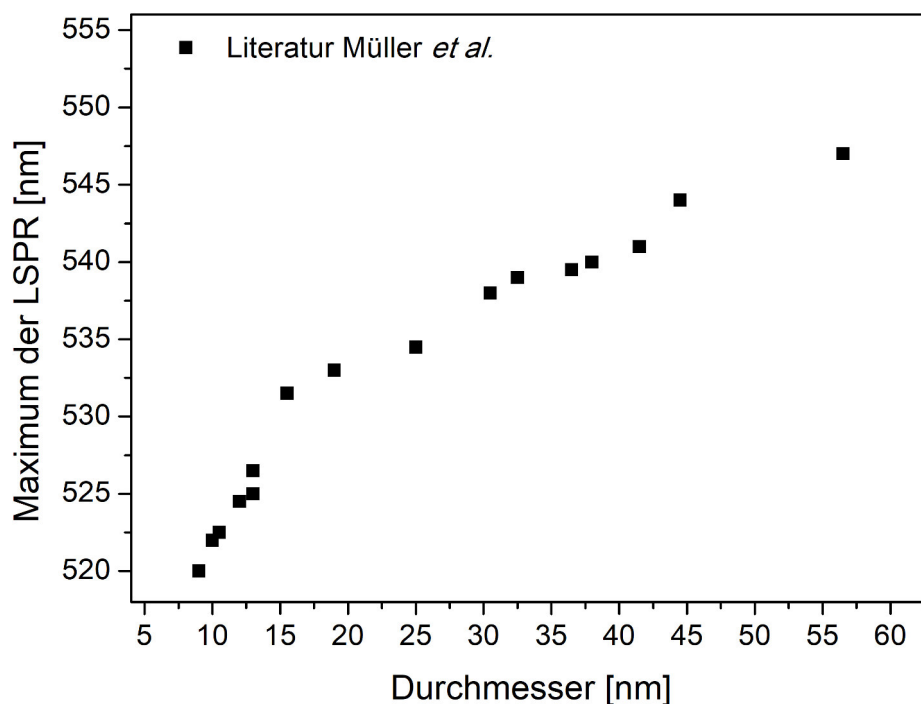


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen Lage der LSPR und Durchmesser von Gold-Nanopartikeln auf Glas in Wasser nach Müller *et al.* (MUEL2014). Die Partikeldurchmesser wurden durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt.

die UV-Vis-Spektroskopie zur Analyse der synthetisierten Gold-Nanopartikel mit SiO₂-Schale bei dünnen Schichten. Bei größeren Schichtdicken wird eine Blauverschiebung durch verstärkte Streuung an der SiO₂-Schicht gemessen [LIZ1996, KOB2011]. Durch Änderung der SiO₂-Schichtdicke wird nach Liz-Marzan *et al.* die Peakposition der LSPR um maximal weitere 7 nm zu größeren Wellenlängen verschoben, bevor die Position bei höheren Schichtdicken eine Blauverschiebung zeigt [LIZ1996].

Ob die beschichteten Nanopartikel inert sind, kann zum Einen über die an Goldoberflächen katalysierte Reduktion von p-Nitrophenol überprüft werden. Von Zhao *et al.* wurde die Umsetzung von p-Nitrophenol an Gold-Nanopartikeln, sowie die Beständigkeit an beschichteten Gold-Nanopartikeln, gezeigt [ZHA2016]. Zum Anderen untersuchten Li *et al.* das elektrochemische Verhalten von Gold-Nanopartikeln auf Glaskohlenstoff-Elektroden in einer 0,5 M H₂SO₄-Lösung. Während Au@SiO₂-Nanopartikel dabei keine Reaktion zeigen, ist für unbeschichtete Nanopartikel eine Reduktion bei 0,9 V (vs. SCE) festzustellen [LI2010].

7.2 Charakterisierung der Au@SiO₂-Nanopartikel

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Nanopartikel-Synthese ausgewertet. Die gemessenen Partikeldurchmesser und SiO₂-Schichtdicken, sowie die Ergebnisse des Konformitäts-Tests und der Nachweis des SERS-Effekts werden dargestellt.

7.2.1 Synthese der Gold-Nanopartikel

Durch Variation der Stoffmenge an TSC wird deren Einfluss auf den Partikeldurchmesser gemessen. Li *et al.* verwendet für die SHINERS-Experimente Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 55 nm, weshalb zur Vergleichbarkeit eine Synthese von Nanopartikeln in diesem Bereich angestrebt wird [LI2010]. Das UV-Vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel ist durch Absorption zwischen 500 und 600 nm, aufgrund von LSPR-Anregung, gekennzeichnet. Die Bestimmung des

Partikeldurchmessers über die Lage der LSPR erfolgt nach Abbildung 57, welche eine Umrechnung für Partikel bis 60 nm erlaubt. In Abbildung 58 ist der Durchmesser der Gold-Nanopartikel gegen das Volumen der eingesetzten Citrat-Lösung aufgetragen. Es werden die Ergebnisse aus verschiedenen Experimenten verglichen.

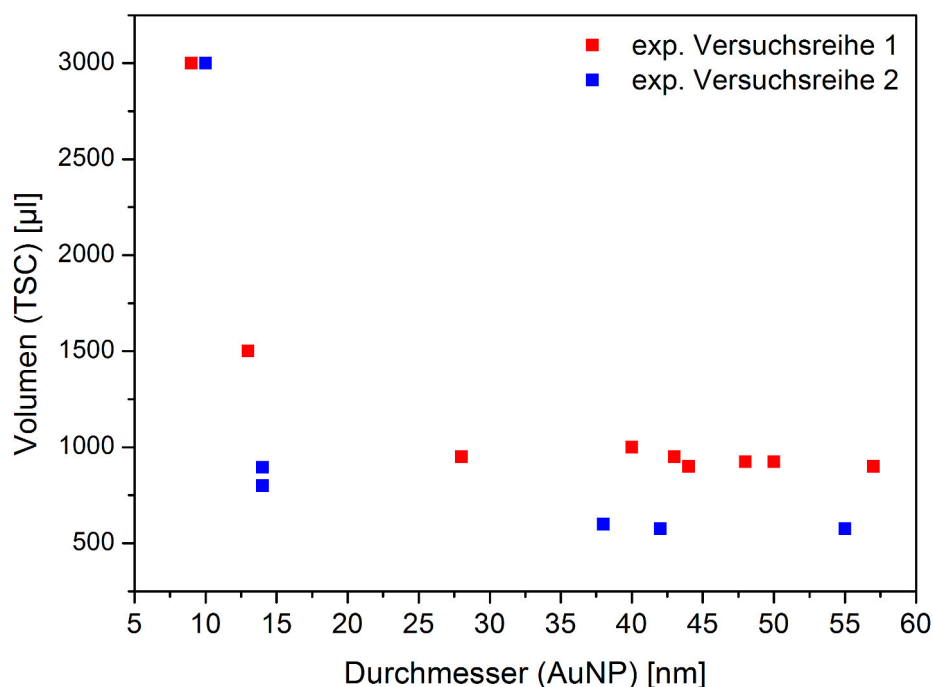


Abbildung 58: Abhängigkeit des Durchmessers der Gold-Nanopartikel vom Volumen der TSC-Lösung.

Der Durchmesser der Gold-Nanopartikel steigt mit sinkender Menge an TSC-Lösung. Dabei führen große TSC-Mengen zu geringen Änderungen des Partikeldurchmessers. Unter einem Volumen von ca. 1000 µl TSC-Lösung hat die TSC-Menge einen deutlichen Einfluss auf den Partikeldurchmesser. Der gewünschte Durchmesser von ~50 nm wird mit ca. 925 µl 3 %-iger TSC-Lösung erreicht. Im Vergleich dazu werden in einer anderen Syntheserieihe ähnliche Partikeldurchmesser bei Zugabe von 575 µl TSC-Lösung ermittelt. Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur werden die Stoffmengenverhältnisse von TSC und Gold gebildet und mit den Ergebnissen von Kumar *et al.* verglichen [KUM2007]. Abbildung 59 zeigt den experimentellen Zusammenhang zwischen Durchmesser der Gold-Nanopartikel und dem TSC/Gold-Verhältnis. Es ergibt sich ein vergleichbarer Kurvenverlauf, wobei die eigenen Daten zu kleineren Citrat/Gold-Verhältnissen verschoben sind. Jedoch liegen deutliche Schwankungen innerhalb der Literaturdaten vor. Mögliche Abweichungen können durch die verwendeten Geräte und die experimentelle Durchführung auftreten.

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist durch Schwankungen im relevanten Bereich auf 50 bis 60 nm begrenzt. Die benötigte Citrat-Menge kann auf einen Bereich von 575 bis 925 µl eingeschränkt werden. Frens *et al.* beschreiben bei niedrigen Citrat-Konzentrationen eine schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse [FRE1973]. Dies lässt sich ebenfalls anhand des Kurvenverlaufs erklären. Im Bereich kleiner Citrat-Konzentrationen hat eine geringe Änderung dieser Konzentration einen starken Einfluss auf den Partikeldurchmesser.

Bei der Durchführung der Synthese scheint die Temperatur neben der Konzentration der Edukte den größten Einfluss auf den Partikeldurchmesser zu haben. Schwankungen in der Ölbadtemperatur durch zu langsame Regelung der Temperatur haben Einfluss auf den Partikeldurchmesser. Während der Durchführung der Messreihen wurden die verschiedenen Einflüsse auf die Temperatur der Reaktionslösung minimiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse sollten die

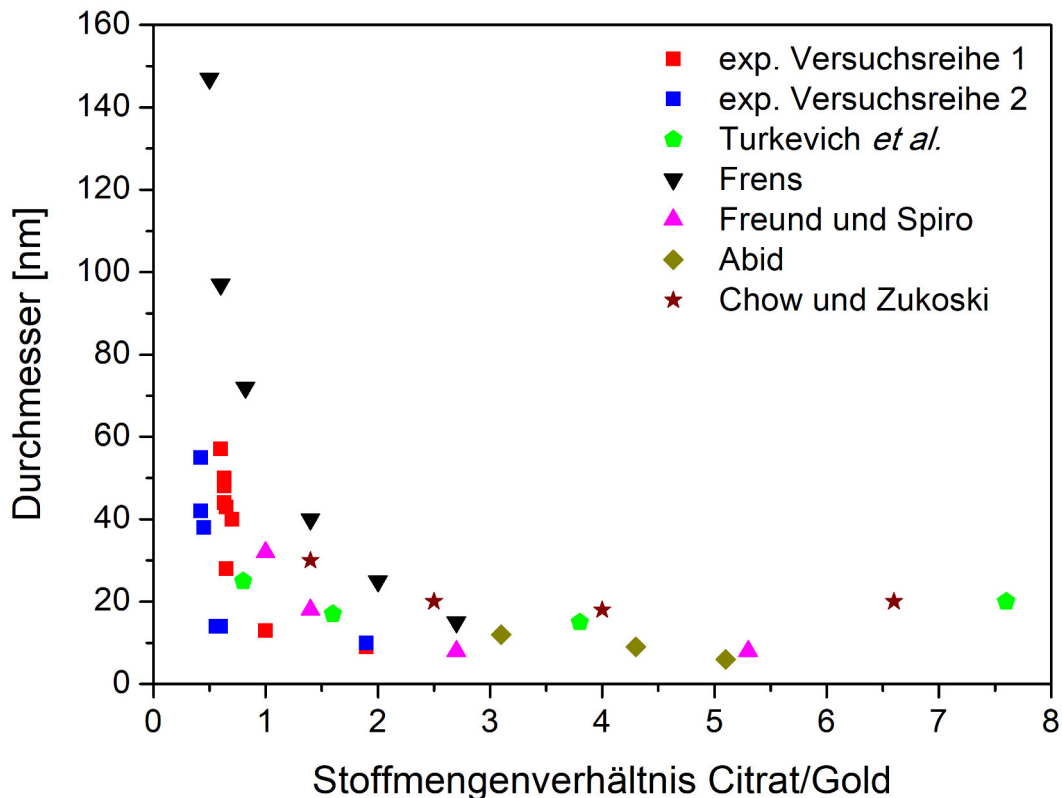


Abbildung 59: Durchmesser der Nanopartikel in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnis Citrat/Gold. Darstellung nach Kumar *et al.* (KUM2007). In der Auftragung sind die eigenen experimentellen Daten und Literaturergebnisse aufgetragen (TUR1951, FRE1973, FRE1985, ABI2003, CHO1994).

Heizplatte und der Temperaturfühler während einer Messreihe nicht gewechselt werden. Außerdem ist auf die Kolbengröße, die Eindringtiefe des Kolbens in das Ölbad, den Abstand zwischen Heizplatte und Kolben nach dem Ausschalten der Heizplatte, sowie die Einstellung der Temperatur der Heizplatte, zu achten. Weitere Abweichungen können durch Verunreinigungen an der Innenseite des Kolbens entstehen. Spuren von Gold-Nanopartikeln dienen als Keime für weitere Partikelbildung. Turkevich *et al.* empfehlen eine Reinigung mit Chromsäure und Wasserdampf [TUR1951].

Neben der schlechten Reproduzierbarkeit beobachten Frens *et al.* außerdem eine nicht vollständige Umsetzung der Gold-chlorsäure bei niedrigen Citrat-Konzentrationen, weshalb eine Erhöhung der Reaktionszeit notwendig ist [FRE1973]. In den durchgeführten Synthesen beträgt die Reaktionszeit 15 Minuten, unabhängig von der Menge an TSC-Lösung, und die TSC-Menge liegt im relevanten Bereich unter 1000 μl . Die Reaktionsdauer orientiert sich an den Experimenten von Zhao *et al.*, bei denen mit 3000 μl TSC-Lösung gearbeitet wurde [ZHA2016].

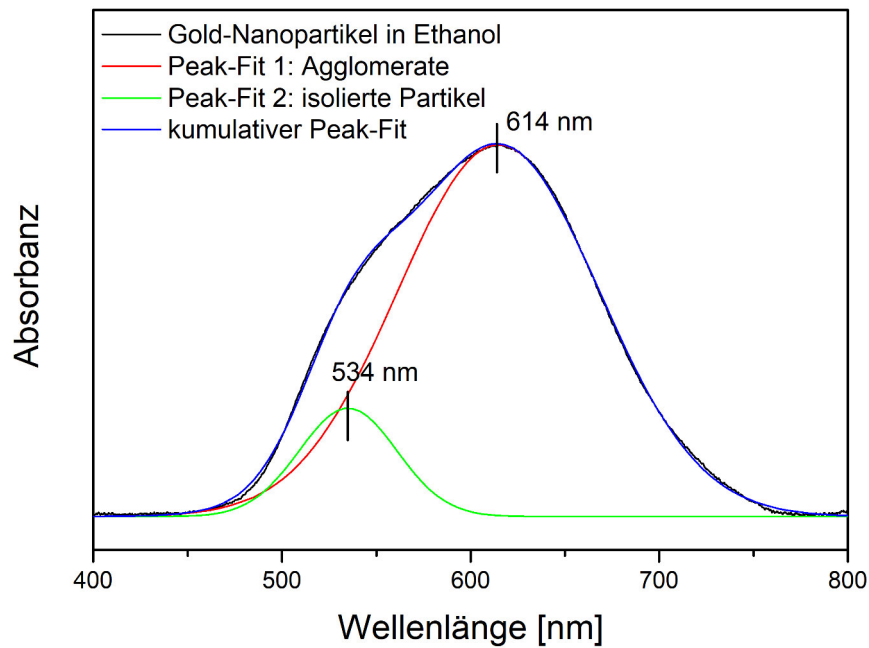


Abbildung 60: UV-Vis-Spektrum der in Ethanol dispergierten Gold-Nanopartikel zusammen mit den Ergebnissen einer Least-Square-Fit-Analyse. Agglomerate sind rot und isolierte Partikel sind grün dargestellt.

Abbildung 60 zeigt das UV-Vis-Spektrum der in Ethanol dispergierten Gold-Nanopartikel in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm. Die Position der Plasmonenbande ist neben der elektronischen und optischen Umgebung sensitiv gegenüber der Kopplung mit Plasmonen von benachbarten Gold-Nanopartikeln [MUEL2014]. Das Spektrum in Abbildung 60 zeigt eine breite Bande um 600 nm mit einer Schulter bei geringerer Wellenlänge. Die breite Plasmonenbande könnte eine Folge von Plasmonenkopplung sein und ist damit ein Hinweis auf Agglomeration von Gold-Nanopartikeln. Mittels einer Peakfit-Analyse lässt sich die Schulter als eigene Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 534 nm identifizieren, welche basierend auf den Ergebnissen der UV-Vis-Spektren der in Wasser dispergierten Gold-Nanopartikel der Plasmonenresonanz isolierter Partikel zugeordnet wird (siehe Abbildung 61). Folglich ist anzunehmen, dass neben Agglomeraten, welche die breite Bande bei 614 nm verursachen, auch isolierte Gold-Nanopartikel in der Dispersion unterschieden werden können. Eine Aufnahme der Gold-Nanopartikel in Wasser anstelle von Ethanol ist anzustreben, um Agglomeration zu vermeiden. Damit können die UV-Vis-Spektren der Gold-Nanopartikel Hinweise auf Größe, Bildung einer Silicat-Schale oder das Vorliegen von isolierten beziehungsweise agglomerierten Gold-Nanopartikeln geben. Es lassen sich Aussagen über Größe und Dicke der Schale mit theoretischen Modellen aus den gemessenen Spektren ableiten [MUEL2014, BOH2007, UND1994]. Zudem lassen sich die Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie durch Betrachtung der Gold-Nanopartikel unter einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) überprüfen. Die Abschätzung der Gold-Nanopartikeldurchmesser durch die UV-Vis-Spektroskopie und die Vermessung der TEM-Aufnahmen zeigen übereinstimmende Partikeldurchmesser. Für die angestrebten Gold-Nanopartikel für die Beschichtung mit SiO_2 kann über UV-Vis-Spektroskopie ein Partikeldurchmesser von 48 nm abgeschätzt werden. Durch TEM-Aufnahmen kann ein mittlerer Partikeldurchmesser von 53 nm bestimmt werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung beider Methoden bei der Bestimmung des Partikeldurchmessers von reinen Gold-Nanopartikeln.

7.2.2 Beschichtung der Gold-Nanopartikel (Au@SiO₂)

Die zuvor synthetisierten und im vorherigen Abschnitt bezüglich des Partikeldurchmessers charakterisierten Gold-Nanopartikel werden mit SiO₂ beschichtet. Zur Beschichtung werden die Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 53 nm (Bestimmung mittels TEM) verwendet. Das Volumen an zugegebener TEOS-Lösung wird variiert. Eine Zunahme der SiO₂-Schichtdicke bei größeren TEOS-Volumina ist zu erwarten. Durch UV-Vis-Spektroskopie soll die Lage des Absorptionsmaximums bestimmt und daraus die SiO₂-Schichtdicke abgeschätzt werden. In Abbildung 61 sind UV-Vis-Spektren der Syntheseschritte aufgezeigt. In der linken Graphik ist eine Übersicht der UV-Vis-Spektren der unbeschichteten Gold-Nanopartikel, der mit PVP beschichteten Gold-Nanopartikel und der Au@SiO₂-Nanopartikel dargestellt. In der rechten Graphik ist eine Detailansicht zum Vergleich der Signalposition für Au@SiO₂-Nanopartikel bei unterschiedlichen Herstellungsstadien, reine Gold-Nanopartikel, mit PVP umschichtet, sowie mit PVP und SiO₂ umschichtet, aufgezeigt. Es ist keine Verschiebung durch Umschichtung der Gold-Nanopartikel durch PVP zu erkennen. Durch Umschichtung der Gold-Nanopartikel mit SiO₂ ist eine Verschiebung der Signalposition um 9,2 nm festzustellen. Zusätzlich sind die Anregungswellenlängen 532 und 632 nm der Raman-Spektroskopie eingezeichnet. Dies zeigt die unterschiedliche Absorption der Wellenlängen durch die Au@SiO₂-Nanopartikel. Der Einfluss auf die Raman-Spektroskopie wird in Abschnitt 7.3 diskutiert. Das Signal in den Spektren um 267 nm (siehe Abbildung 61 links) ist auf das Edukt TEOS (Abbildung 62 grünes Spektrum) zurückzuführen und deutet möglicherweise die Bildung von reinen SiO₂-Partikeln an. Neben den beschichteten Gold-Nanopartikeln können reine SiO₂-Partikel in den TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 67) beobachtet werden.

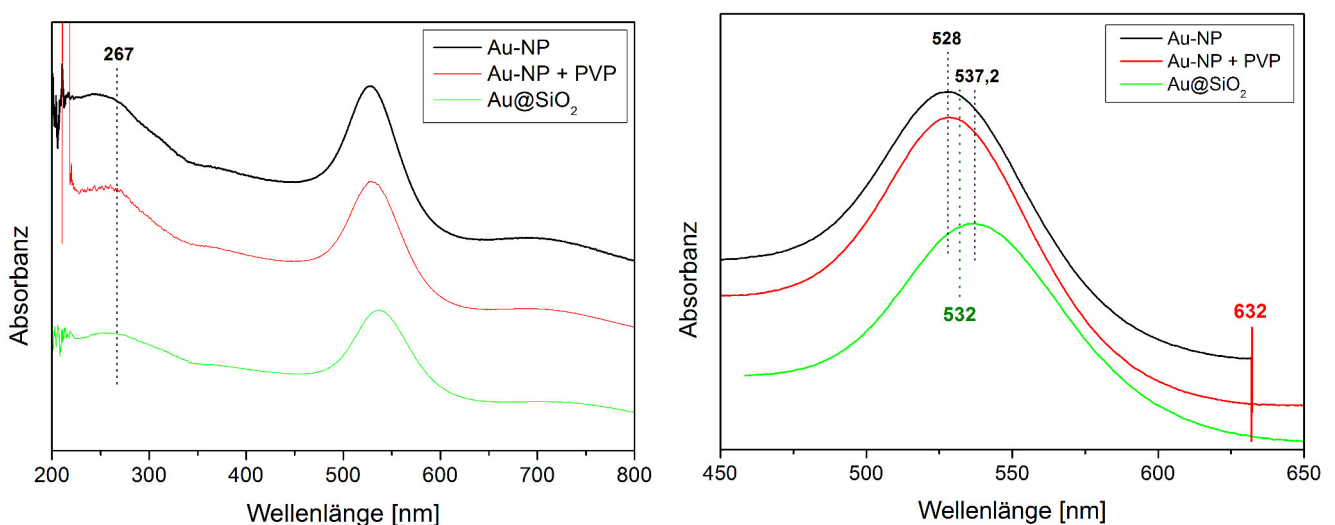


Abbildung 61: Links: Übersicht der UV-Vis-Spektren der unbeschichteten Gold-Nanopartikel, der mit PVP beschichteten Gold-Nanopartikel und der Au@SiO₂-Nanopartikel. Rechts: Detailansicht zum Vergleich der Signalposition für Au@SiO₂-Nanopartikel bei unterschiedlichen Herstellungsstadien: Reine Gold-Nanopartikel, mit PVP umschichtet, sowie mit PVP und SiO₂ umschichtet. Zusätzlich sind die Anregungswellenlängen 532 und 632 nm der Raman-Spektroskopie eingezeichnet.

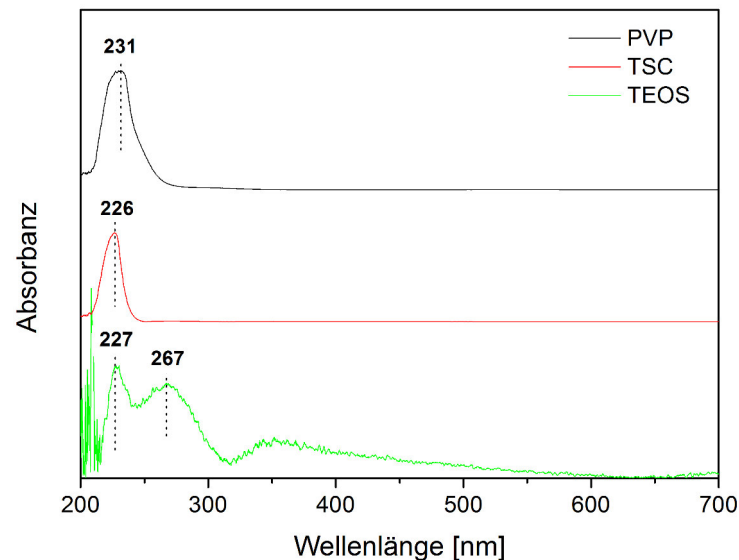


Abbildung 62: UV-Vis-Spektren der in der Synthese der Au@SiO₂-Nanopartikel verwendeten Edukte PVP (Absorptionsmaximum bei 231 nm), TSC (Absorptionsmaximum bei 226 nm) und TEOS (Absorptionsmaxima bei 227 nm und 267 nm).

Abbildung 63 zeigt die UV-Vis-Spektren aus den Synthesen, welche einer Zugabe von 10, 20 und 50 μl TEOS entsprechen. Die erwartete Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit steigendem Volumen an TEOS, ist anhand der Spektren erkennbar. Die optische Unterscheidung wird jedoch durch die unterschiedliche Peakbreite der Spektren erschwert. Wird die Differenz der UV-Vis-Maxima der reinen Gold-Nanopartikel und der beschichteten Au@SiO₂-Nanopartikel ($\Delta\lambda$) gebildet und gegen das TEOS-Volumen aufgetragen (siehe Abbildung 64), ist eine Rotverschiebung des Maximums für zunehmende TEOS-Volumina festzustellen. Das beobachtete Verhalten stimmt mit der Literatur überein [KOB2011, LIZ1996, LI2010, YE2008]. Bei einer Erhöhung des Volumens der TSC-Lösung von 30 μl auf 50 μl wird mittels UV-Vis-Spektroskopie keine weitere Verschiebung festgestellt. Dies liegt möglicherweise an einer Blauverschiebung bei dickeren SiO₂-Schichten, welche ebenfalls in der Literatur beschrieben wird [KOB2011, LIZ1996].

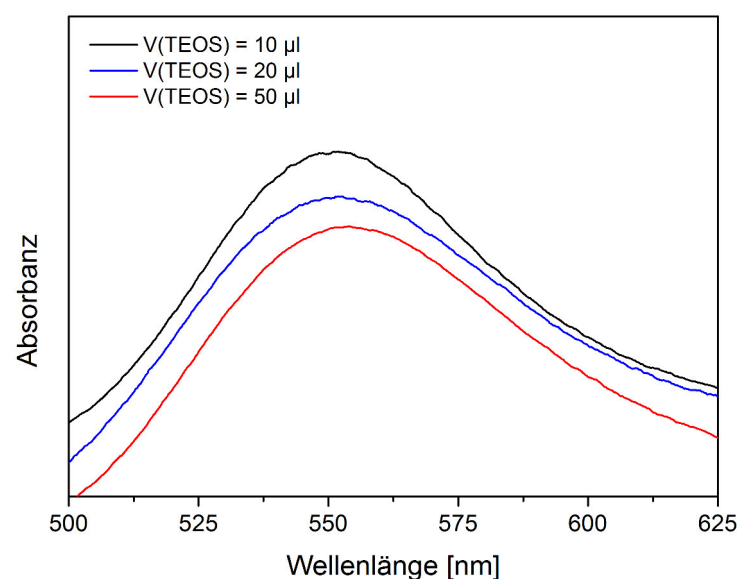


Abbildung 63: UV-Vis-Spektren von Gold-Nanopartikeln (mittlerer Durchmesser = 53 nm), mittels TEOS beschichtet, in Abhängigkeit des Volumen an TEOS = 10/20/50 μl .

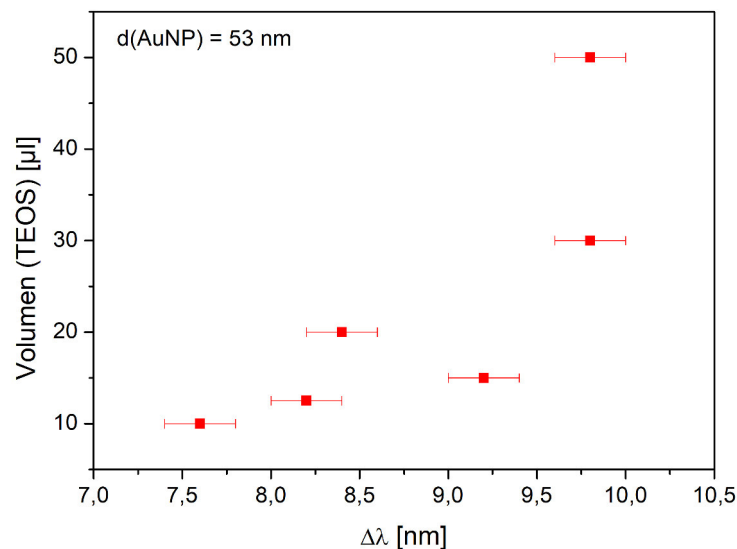


Abbildung 64: Verschiebung der Wellenlänge $\Delta\lambda$ der LSPR von Au@SiO₂-Nanopartikeln in Abhängigkeit vom Volumen der TEOS-Lösung.

Zum Vergleich zur nass-chemischen Beschichtung werden Gold-Nanopartikel mittels Atomlagenabscheidung (ALD) mit SiO₂ beschichtet. Abbildung 65 zeigt UV-Vis-Spektren der durch ALD beschichteten Gold-Nanopartikel. Mit zunehmender Schichtdicke ist die erwartete Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenlängen deutlich messbar. Werden die Spektren entlang der λ -Achse verschoben, sodass die Maxima übereinander liegen, zeigt sich eine Verbreiterung des Peaks bei steigender Schichtdicke. Die Partikelverteilung wird im Laufe der Beschichtungsschritte zu größeren Partikeldurchmessern hin breiter (siehe Abbildung 65 rechts). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei jedem Beschichtungsvorgang es nicht zu einheitlichen Schichtdicken, sondern zu einer Schichtdickenverteilung kommt. Dadurch wird mit jedem Beschichtungsschritt die Partikelgrößenverteilung breiter. Die Verschiebung des Signalmaximums zu größeren Wellenlängen steht im Einklang mit der nass-chemischen Synthese der Umschichtung der Nanopartikel (siehe Abbildung 66 und Abbildung 61). Zudem ist in Abbildung 66 die Beschichtung von Gold-Nanopartikeln mit verschiedenen Partikeldurchmessern dargestellt. Es ist festzustellen, dass eine relative Verschiebung des Maximums durch Beschichtung mit SiO₂ mittels ALD unabhängig von der Größe der beschichteten Gold-Nanopartikel ist.

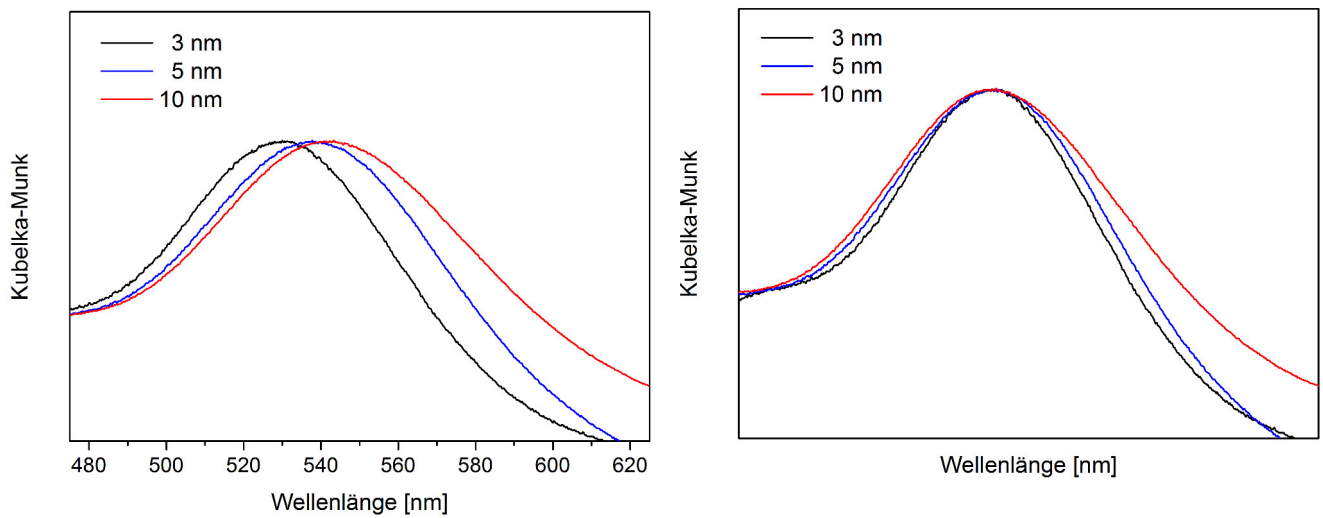


Abbildung 65: Links: UV-Vis-Spektren von Gold-Nanopartikeln (mittlerer Durchmesser = 53 nm), mittels ALD mit SiO₂ beschichtet (Schichtdicke (SiO₂) = 3, 5, 10 nm) Rechts: Die Spektren sind entlang der λ -Achse verschoben, sodass die Maxima bei 540 nm übereinander liegen.

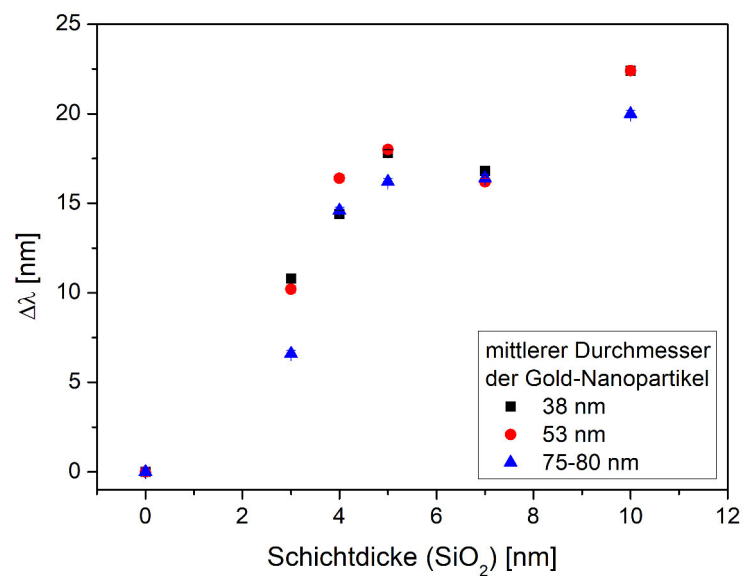


Abbildung 66: SiO₂-Schichtdicke der mit ALD beschichteten Gold-Nanopartikel gegen die Verschiebung der Wellenlänge $\Delta\lambda$ der LSPR von Gold-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 38, 53 und 75-80 nm.

7.2.3 Vergleich der Schichtdickenbestimmung mittels TEM und UV-Vis-Spektroskopie

Zur visuellen Analyse der Größe und Beschaffenheit der synthetisierten Gold-Nanopartikel werden diese unter einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop betrachtet. Dabei soll verifiziert werden, ob sich eine Silicat-Schale um die Gold-Nanopartikel gebildet hat. Zudem soll die Bestimmung der Schichtdicke durch die UV-Vis-Spektroskopie überprüft werden. Da sich Gold und Silicium in ihrer Protonenzahl deutlich unterscheiden, sollte sich eine Silicat-Schale im Kontrast vom Goldkern sehr gut unterscheiden lassen.

In der TEM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel nach durchgeführter Synthese einer SiO_2 -Schale (Abbildung 67) ist eine Umschichtung einzelner Gold-Nanopartikel zu erkennen. Damit kann bestätigt werden, dass eine Schalenbildung stattgefunden hat, wodurch sich die Hinweise aus den UV-Vis-Spektren als valide zeigen. Als Ursache für die Synthese einer Silicat-Schale kommt eine stattgefundenene Funktionalisierung der Goldoberfläche durch PVP, das als Ankermolekül für die Anbindung des Silicats dient, in Frage. Dieses kann an die Oberfläche adsorbiert werden und für die nachfolgende Anbindung der monomeren Silicateinheiten dienen. Alternativ hätte zwar die Oberfläche der Gold-Nanopartikel mit PVP funktionalisiert worden sein, aber die monomeren Silicatbausteine hätten sich nicht daran gebunden, sondern hätten mit anderen Silicatbausteinen Cluster bilden können. Die Dicke der SiO_2 -Schale und deren Bildungsgeschwindigkeit wird über die Parameter der Synthese und die Silicat-Konzentration bestimmt. UV-Vis-Spektren können erste Hinweise auf die Bildung einer Schale geben und auf das Vorliegen von isolierten Gold-Nanopartikel in der Dispersion. Hingegen zeigt sich bei den dispergierten Nanopartikeln in Ethanol nach dem Zentrifugieren durch eine blaue Verfärbung und den Ausfall eines feinen blauen Niederschlags agglomeriertes Gold. In Abbildung 68 ist eine TEM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel, welche in Ethanol dispergiert wurden und als feiner blauer Niederschlag ausgefallen sind dargestellt. Anhand der TEM-Aufnahme zeigt sich, dass die Gold-Nanopartikel Agglomerate gebildet haben, was letztlich auch die im UV-Vis-Spektrum durch Plasmonenkopplung entstandene breite Absorptionsbande erklärt (siehe Abbildung 60). Die Bildung von lokal hohen Partikeldichten in Folge der Agglomeration sollte vermieden werden, damit die Gold-Nanopartikel homogen in einem Lösungsmittel dispergiert bleiben und homogen auf die zu untersuchenden Materialien aufgebracht werden können. Die Dispersion in Ethanol sollte vermieden werden.

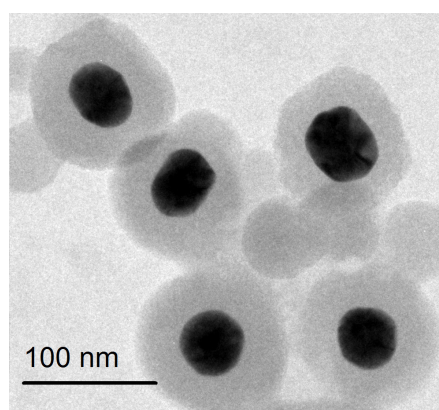


Abbildung 67: Typische TEM-Aufnahme der in der Anwendung genutzten Au@ SiO_2 -Nanopartikel.

Die Umrechnung von der Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$ zur SiO_2 -Schichtdicke erfolgt zum Einen durch eine Kurvenanpassung an den Literaturdaten von Li *et al.* aus Abbildung 69. Die Schichtdicke wurde in dieser Studie mit einem hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskop (HRTEM) bestimmt [LI2010]. Zum Anderen werden die Schicht-

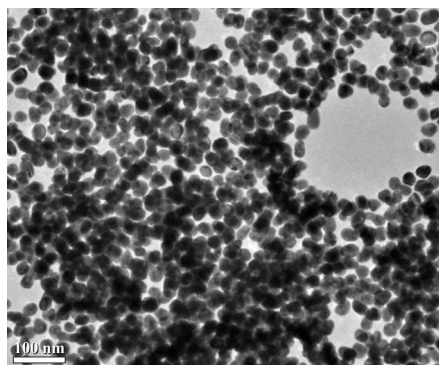


Abbildung 68: TEM-Aufnahme der synthetisierten Gold-Nanopartikel nach der Dispersion in Ethanol.

dicken der Proben über TEM-Aufnahmen bestimmt (siehe Abbildung 69). Die Schichtdicke steigt mit zunehmender Wellenlängenverschiebung des UV-Vis-Maximums an. Es zeigt sich eine deutliche Abweichung der durch ALD ermittelten Schichtdicken von der Literatur. Die große Abweichung der SiO₂-Schichtdicke ermittelt durch ALD zu den aus der nass-chemischen Synthese und den Literaturdaten kann durch Auflage der Gold-Nanopartikel auf den Träger während der ALD-Beschichtung hervorgerufen werden. Dies kann eine nicht vollständige Umschichtung zur Folge haben. Dies könnte zu den großen Abweichungen im Vergleich der Wellenlängenverschiebungen zwischen der ALD- und der nass-chemischen Beschichtung in Abbildung 66 und in Tabelle 9 führen. In der linken Graphik in Abbildung 69 sind die ermittelten Schichtdicken durch TEM-Aufnahmen und UV-Vis-Spektroskopie in Abhängigkeit der Menge an TEOS aufgetragen. Im Vergleich der ermittelten Schichtdicken zeigt sich zunächst für kleinere Volumina eine gute Übereinstimmung der ermittelten Werte. Bei höheren Volumina ist die Ausbildung eines Plateaus der UV-Vis-Verschiebung bei steigender Schichtdicke zu beobachten. Die tatsächlich ermittelte Schichtdicke durch TEM-Aufnahmen steigt jedoch weiter an. Damit lassen sich größere Schichtdicken, im Einklang mit der Literatur, mit UV-Vis-Spektroskopie nicht hinreichend genau bestimmen. In der rechten Graphik in Abbildung 69 sind die ermittelten Schichtdicken durch TEM im Vergleich mit den Literatur-Daten dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung bis zu einer Schichtdicke von etwa 30 nm zu erkennen. Bei größeren Schichtdicken ist die Plateau-Bildung im Gegensatz zur Literatur erst bei dickeren Schichtdicken festzustellen. Die Bestimmung der Schichtdicke ist in Tabelle 9 für die Proben a bis f zusammengefasst. Es lässt sich über die TEM-Aufnahmen eine Schichtdickenverteilung und eine mittlere Schichtdicke bestimmen. Zusätzlich sind die Schichtdicken durch Bestimmung nach Li *et al.* aufgeführt [LI2010].

Tabelle 9: Dicke der SiO₂-Schicht [nm] in Abhängigkeit von der Verschiebung der Wellenlänge $\Delta\lambda$ [nm].

Synthese	$\Delta\lambda$	d(SiO ₂ , TEM, Verteilung)	d(SiO ₂ , TEM, gemittelt)	d(SiO ₂) nach Li <i>et al.</i> (LI2010)
a	7,6	6-38	29,5	12
b	8,2	5-34	29,0	5
c	9,2	8-21	16,0	21
d	8,4	10-35	27,5	16
e	9,8	15-43	38,5	26
f	9,8	20-51	49,0	26

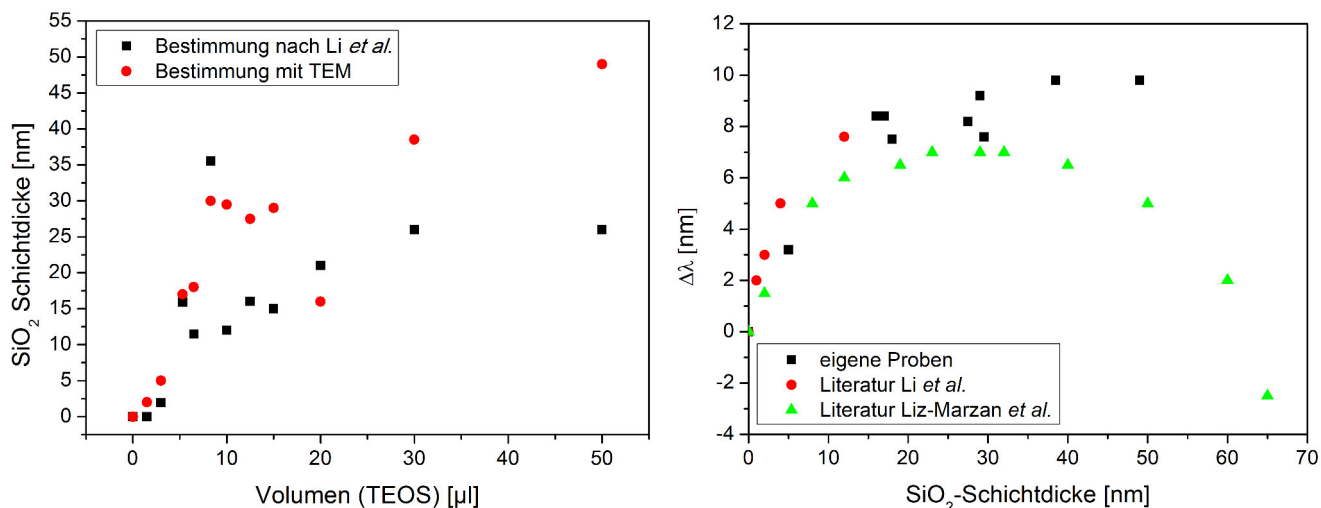


Abbildung 69: Links: SiO₂-Schichtdicke auf Basis von TEM-Aufnahmen und UV-Vis-Spektroskopie in Abhängigkeit des genutzten Volumens an TEOS. Rechts: SiO₂-Schichtdicke auf Basis von TEM-Aufnahmen in Abhängigkeit der vermessenen UV-Vis-Verschiebung. In der Auftragung sind die eigenen experimentellen Daten (Schwarz), sowie die von Li et al. (LI2010, Rot) und Liz-Marzan et al. (LIZ1996, Grün) erhaltenen Daten aufgetragen.

7.2.4 Kinetische Aktivität und Verstärkungseffekt

Ob die beschichteten Nanopartikel inert sind, kann durch die Reduktion von p-Nitrophenol, die auf Goldoberflächen katalysiert wird, überprüft werden. Wenn die Nanopartikel nicht vollständig bedeckt sind, katalysiert die zugängliche Goldoberfläche die Reduktion des p-Nitrophenols. Es wird angenommen, dass das p-Nitrophenol zu p-Phenylendiamin reduziert wird (Reduktion der Nitrogruppe). Die konformen Partikel zeigen keine Änderung der Absorption des p-Nitrophenols um 400 nm [ZHA2016]. Daher kann keine Umwandlung von p-Nitrophenol durch Au@SiO₂-Nanopartikeln nachgewiesen werden, wenn die Schicht konform ist (siehe Abbildung 70, rechts). Die Umwandlung aufgrund nicht konformer Au@SiO₂-Nanopartikel ist ebenfalls in Abbildung 70 links zu sehen [ZHA2016]. Die Abnahme des p-Nitrophenols um 400 nm ist zu erkennen und eine zunehmende Absorption des Produkts bei etwa 310 nm wird erkenntlich. Die Absorption zwischen 500 und 600 nm ist auf die Au@SiO₂-Nanopartikel zurückzuführen (siehe Abbildung 61).

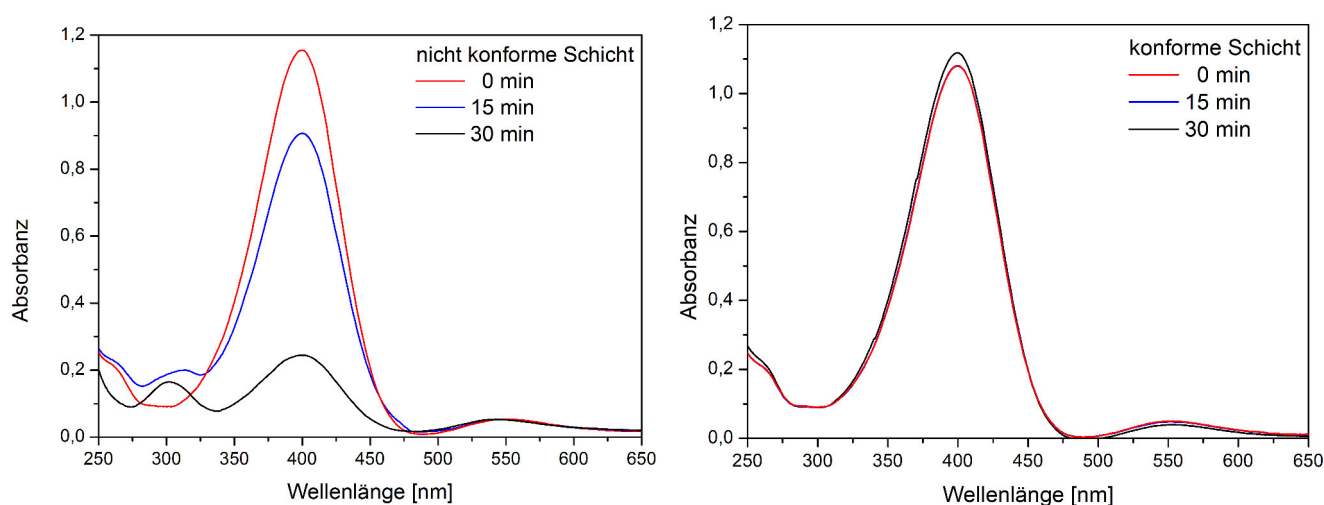


Abbildung 70: Zeitabhängige UV-Vis-Spektren während des Nitrophenol-Tests von kinetisch inerten Au@SiO₂-Nanopartikeln (Rechts) und nicht kinetisch inerten Au@SiO₂-Nanopartikeln (Links).

Tabelle 10 fasst die Ergebnisse des Nitrophenol-Tests für die Beschichtungen a bis f der Messreihe zusammen. Ab einer gemittelten Schichtdicke von etwa 29 nm sind die synthetisierten Au@SiO₂-Nanopartikel gegenüber der Testreaktion kinetisch inert.

Tabelle 10: Kinetische Stabilität von SiO₂-Nanopartikel mit zugehöriger Schichtdicke d [nm].

Synthese	d(SiO ₂ , TEM, gemittelt)	d(SiO ₂ , TEM, Verteilung)	kinetisch inert
a	29,5	6-38	Ja
b	29,0	5-34	Ja
c	16,0	8-21	Nein
d	27,5	10-35	Nein
e	38,5	15-43	Ja
f	49,0	20-51	Ja

Bei SHINERS wird der Mindestabstand zwischen den Goldnanopartikeln und der Probe durch die Dicke der SiO₂-Schicht bestimmt. Die Abhängigkeit der SHINERS-Intensität von der Schichtdicke wurde von Li *et al.* auf der Basis des Pyridin-Signals bestimmt, welches mit zunehmender Schichtdicke abnimmt [LI2010]. Für eine Schichtdicke von mehr als 10 nm wurde keine Signalverstärkung nachgewiesen. Die Verstärkung des Raman-Signals von Pyridin durch Aufbringen der Au@SiO₂-Partikel auf eine 0,01 M Pyridin-Lösung ist in der Abbildung 71 gezeigt. Es treten zwei charakteristische Pyridin-Signale bei 1013 cm⁻¹ und 1036 cm⁻¹ auf. Diese stammen aus Ringatmungsmoden [FLE1974, BRO1997, ROG1984, PAR1963]. Außerdem erscheinen kleinere Raman-Banden bei höheren Wellenzahlen [PAR1963]. Zu erkennen ist, dass ohne die Zugabe der Au@SiO₂-Nanopartikel keine Raman-Banden erkennbar sind. Nun werden verschieden große Gold-Nanopartikel und die beschichteten Au@SiO₂-Nanopartikel der Synthese a bis f mit dem Pyridin-Test analysiert. Alle getesteten Au@SiO₂-Nanopartikel zeigen einen SERS-Effekt. Für jedes Spektrum wird die Peakfläche der beiden intensiven Signale (1013 cm⁻¹ und 1036 cm⁻¹) bestimmt.

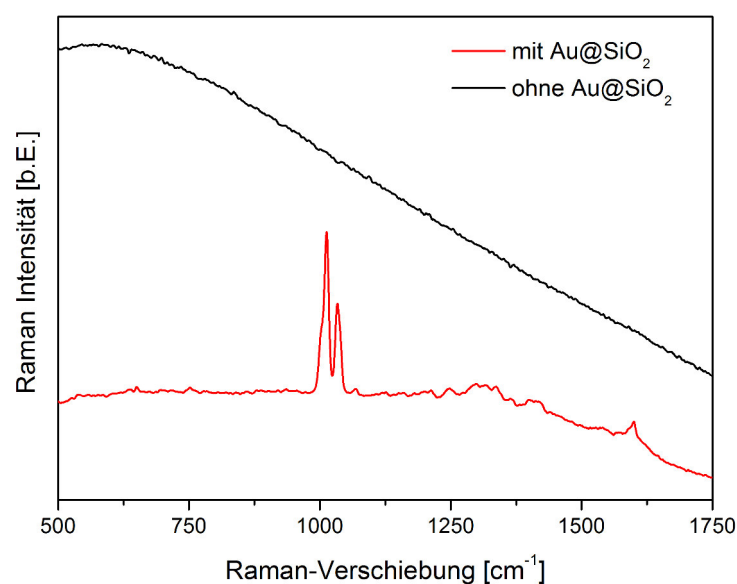


Abbildung 71: Raman-Spektren von einer 0,01 M Pyridin-Lösung ohne (Schwarz) und mit (Rot) Au@SiO₂-Nanopartikeln. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

In Abbildung 72 ist auf der linken Seite die Peakfläche der beiden Signale (1013 cm^{-1} und 1036 cm^{-1}) gegen den Partikeldurchmesser unbeschichteter Gold-Nanopartikel und auf der rechten Seite gegen die Schichtdicke beschichteter Gold-Nanopartikel (Au@SiO_2) aufgetragen. Es ist keine Korrelation der Peakfläche mit dem Durchmesser der Gold-Nanopartikel erkennbar. Mögliche Unterschiede können mit der ungleichen Verteilung der Pyridin-Lösung und der Nanopartikel auf der Glasplatte zusammen hängen. Bei den Gold-Nanopartikeln mit einer SiO_2 -Schicht (Au@SiO_2) lässt sich eine Abnahme des Signals mit zunehmender Schichtdicke feststellen. Zudem wird der SERS-Effekt durch die SiO_2 -Schicht deutlich verringert im Vergleich zu den reinen Gold-Nanopartikeln. Schließlich fällt auf, dass die Peakfläche und somit der SERS-Effekt für die beschichteten Nanopartikel mehr als eine Größenordnung niedriger ist, als für die unbeschichteten Nanopartikel. Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass der SERS-Effekt für die beschichteten und für die unbeschichteten Nanopartikel auftritt.

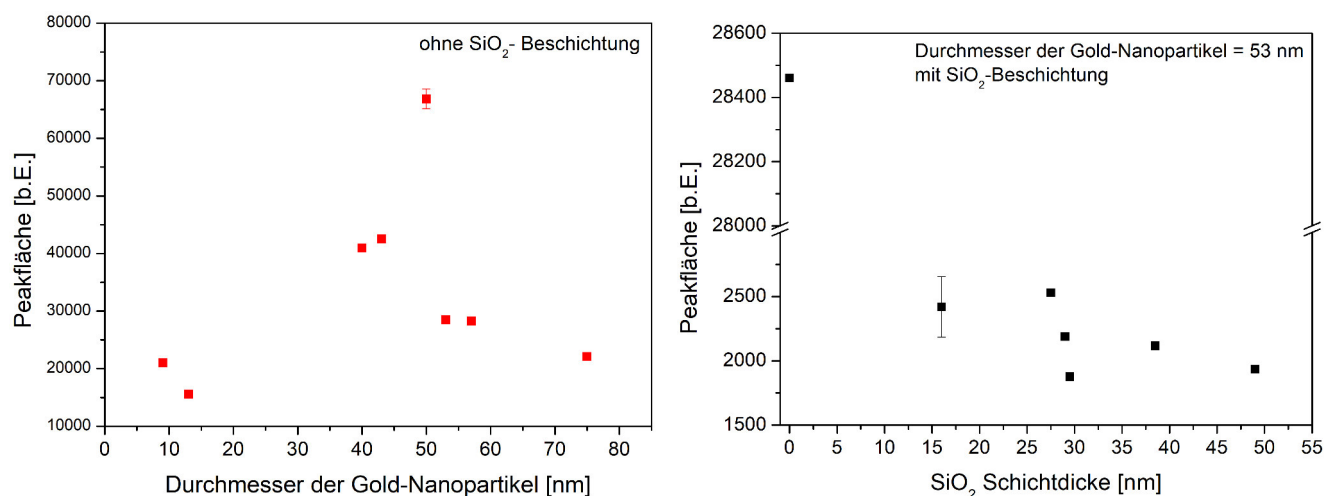


Abbildung 72: Peakfläche der beiden Pyridinsignale (1013 cm^{-1} und 1136 cm^{-1}) gegen den mittleren Durchmesser unbeschichteter Gold-Nanopartikel (Links) und gegen die Schichtdicke beschichteter Gold-Nanopartikel (Au@SiO_2) (Rechts).

Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der Beschichtung der Gold-Nanopartikel und des Nitrophenol- und Pyridin-Tests zusammen. Nach Li *et al.* tritt der SERS-Effekt für beschichtete Nanopartikel nur bis zu einer Schichtdicke von 10 nm auf [LI2010]. Die gemittelten Werte liegen jedoch alle über 10 nm und es ist dennoch ein SERS-Effekt auszumachen. Zu betrachten ist daher die Schichtdickenverteilung. Es wird angenommen, dass die Au@SiO_2 -Partikel mit kleineren Schichtdicken einen größeren Einfluss auf die Raman-Intensität haben. Insgesamt ist die UV-Vis-Spektroskopie für die Bestimmung des Durchmessers der Gold-Nanopartikel geeignet. Die Ermittlung der Dicke der SiO_2 -Schicht ist allerdings eingeschränkt. Aufgrund der sehr geringen Verschiebung der LSPR mit zunehmender Schichtdicke ist die Berechnung bei dickeren Beschichtungen unsicher. Aus den gewonnenen Ergebnissen in dieser Arbeit kann die UV-Vis-Spektroskopie bis zu einer Schichtdicke von etwa 5 bis 10 nm genutzt werden. Bei größeren Schichtdicken tritt die Blauverschiebung der Wellenlängenverschiebung von inerten Partikeln in dem relevanten Bereich auf. Daher ist eine Berechnung der SiO_2 -Schichtdicke über die UV-Vis-Spektroskopie bei den für die Anwendung genutzten Nanopartikeln nicht anwendbar.

Tabelle 11: SiO₂-Schichtdicke d [nm] der Synthesen a bis f, kinetische Stabilität und SERS Aktivität der beschichteten Au@SiO₂-Nanopartikel.

Synthese	d(SiO ₂ , TEM, gemittelt)	d(SiO ₂ , TEM, Verteilung)	kinetisch inert	SERS Effekt
a	29,5	6-38	Ja	Ja
b	29,0	5-34	Ja	Ja
c	16,0	8-21	Nein	Ja
d	27,5	10-35	Nein	Ja
e	38,5	15-43	Ja	Ja
f	49,0	20-51	Ja	Ja

7.3 Auswirkung der Au- und Au@SiO₂-Nanopartikel auf die Messmethoden

Für die Oberflächenanalyse mittels SHINERS werden mit SiO₂ beschichtete Gold-Nanopartikel (Au@SiO₂) verwendet. Basierend auf TEM-Bildern besitzen die Gold-Nanopartikel einen durchschnittlichen Durchmesser von 53 nm, während die Dicke der SiO₂-Schicht zwischen 5 und 34 nm liegt (Durchschnitt: 29 nm). Eine typische TEM-Aufnahme von Au@SiO₂-Nanopartikeln, die in dieser Arbeit verwendet wurden, ist in Abbildung 67 dargestellt. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Nanopartikel auf die Messmethoden Cyclovoltammetrie und Raman-Spektroskopie diskutiert werden.

7.3.1 Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltamogramme von Lithium-Ionen-Batterien können bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen werden. Insbesondere die Messung bei geringer Vorschubgeschwindigkeit bietet dabei Einblicke in die Teilprozesse, die an den Elektroden ablaufen und ermöglicht sogar eine Differenzierung zwischen verschiedenen Strukturen des Elektrodenmaterials. Bei der Untersuchung nach unterschiedlich vielen cyclovoltammetrischen Messdurchläufen können die Änderungen in der Struktur genauer aufgeklärt werden.

Um die charakteristischen Werte wie die Spitzenstromdichten und Spitzenpotentiale zu bestimmen, wurden von den Zellen Cyclovoltamogramme aufgenommen. Die gewählte Vorschubgeschwindigkeit ist 0,1 mV/s. Die erhaltenen Cyclovoltamogramme sind in Abbildung 73 gezeigt. Es wurden Messungen mit reinen Komposit-Kathoden, Komposit-Kathoden mit Gold-Nanopartikeln, Komposit-Kathoden mit einer geringen Konzentration an Au@SiO₂-Nanopartikeln und Komposit-Kathoden mit einer vierfach höheren Konzentration an Au@SiO₂-Nanopartikeln durchgeführt. Für jeden Durchlauf jedes Cyclovoltamogramms können Spitzenstromdichten, Spitzenpotentiale, die Potentialdifferenzen, das Standardpotential und das Verhältnis der Spitzenstromdichten bestimmt werden. Es handelt sich bei den ablaufenden Reaktionen um quasireversible Elektrodenreaktionen, beziehungsweise um einen gehemmten Ladungsdurchtritt. Für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten ändern sich Lage und Form der Peaks. Die Elektrodenreaktionen sind kinetisch gehemmt. Bei höherer Vorschubgeschwindigkeit ist daher das eigentliche Reaktionspotential bereits überschritten, wenn es zur Reaktion kommt. Da die Spannung dann entsprechend höher ist, wird in kürzerer Zeit mehr Ladung ausgetauscht, bis die Reaktion in die Diffusionskontrolle läuft. Je höher die Vorschubgeschwindigkeit ist, desto weiter ist das beobachtete Spitzenpotential vom Standardpotential entfernt und desto steiler steigt die Stromdichte zum Spitzenpotential hin an. Da dieser Effekt sowohl Hin- als auch Rückreaktion gleichermaßen beeinflusst, ist das ermittelte Standardpotential für unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten gleich [HAM2005].

Die Stromdichten sinken in jeder Messung mit den Durchläufen ab. Das Verhältnis von kathodischer zu anodischer Stromdichte steigt allerdings. Für reversible Reaktionen liegt dieses Verhältnis bei 1, das heißt, mit jedem Durchlauf nähert sich das System reversiblen Verhalten. Es findet also eine irreversible Reaktion an den Elektroden statt, die aber ein Sättigungsverhalten zeigt, also nach einiger Zeit kaum mehr abläuft. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die Bildung der SEI-Schicht auf den Elektroden. Dabei werden Teile des organischen Elektrolyten zersetzt und die Abbauprodukte auf den Elektroden abgeschieden. Die Bildung dieser Deckschicht verbraucht irreversible Ladung, ist aber nötig für den Betrieb der Batterie. Es ist vorstellbar, dass sie nach einem Zyklus noch nicht vollständig ausgeprägt ist und daher auch in den folgenden Zyklen weiterhin einen kleinen Teil der Stromdichte verbraucht. Dass zwei Stromspitzen auftreten, zeigt, dass zwei unterschiedliche Vorgänge an den Elektroden stattfinden. Höchstwahrscheinlich wird der Ausbau von Lithium aus zwei unterschiedlichen Strukturen des Interkalationsmaterials gemessen. Die gewonnenen Messdaten sprechen dafür, dass im verwendeten LiCoO_2 sowohl die kubische, als auch die rhomboedrische Spinellstruktur vorliegen. Bei dem Material handelt es sich um HT-LiCoO_2 . Die hauptsächlich vorliegende Struktur ist also die Rhomboedrische. Trotzdem liegt wahrscheinlich auch ein kubischer Anteil vor, der entsprechend schlecht reversibles Reaktionsverhalten zeigt. Passend dazu zeigt der rhomboedrische Strukturanteil sehr reversibles Reaktionsverhalten, was sich in den Spitzenstromdichtenverhältnissen widerspiegelt. Das Ausschlusskriterium für die These, dass es sich um die gleiche, aufgeweitete Struktur handelt, ist die Reihenfolge der Stromspitzen. Da das Material infolge des Lithiumausbaus aufgeweitet wird, kann eine strukturelle Veränderung erst nach dem anfänglichen Ausbau von Lithium bis zum $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ erfolgen. Die rhomboedrische Spinellstruktur verändert sich vorher nicht [WIN1998]. Die irreversible Stromspitze wäre dann die Zweite. Die strukturelle Änderung durch Lithiumaus- und einbau liefert nur einen unbedeutenden Beitrag zur Lage der Spitzenspannung. In den Cyclovoltammogrammen höherer Vorschubgeschwindigkeiten werden durch die einzige festzustellende Stromspitze beide diskutierten Teilprozesse aufgenommen. Daher ist das Verhältnis der Spitzenströme ein ungefährer Mittelwert aus beiden und beinhaltet sowohl den reversiblen Teil der rhomboedrischen Struktur, als auch den schwach reversiblen Teil aus der kubischen Struktur. Die Spitzenstromdichtenverhältnisse nähern sich daher scheinbar reversiblen Verhalten an, womöglich läuft es für viele Messdurchläufe nicht gegen eins.

Abbildung 73 zeigt die Cyclovoltammogramme über sechs Zyklen von LiCoO_2 -Komposit-Kathoden ohne Gold-Nanopartikel und mit Au- bzw. Au@SiO_2 -Nanopartikeln. Die vier Messungen weisen keine Unterschiede auf, welche sich direkt auf die Nanopartikel zurückführen lassen. Die Intensität des anodischen und kathodischen Spitzenstroms ist deutlich niedriger für die Messung ohne Gold-Nanopartikel. Außerdem ist im Bereich zwischen 3,7 und 3,8 V ein Peak geringerer Intensität an unterschiedlichen Stellen zu beobachten. Diese Unterschiede sind jedoch auch zwischen verschiedenen Messungen ohne Nanopartikel zu beobachten. Nach Li *et al.* ist für die Gold-Nanopartikel ein Peak bei 0,9 V mit einer gesättigten Kalomelektrode als Gegenelektrode zu erwarten [LI2010]. Wird Lithium als Anode verwendet müsste der Peak bei 4,19 V liegen ($E(\text{Li}/\text{Li}^+) = 3,05 \text{ V}$; $E(\text{SCE}) = 0,24 \text{ V}$ [HAM2005]). An dieser Stelle ist kein Peak zu sehen, allerdings ist der Umkehrpunkt des Potentials bei 4,2 V und es kann zu Überlagerungen kommen. Li *et al.* untersuchten die Gold-Nanopartikel auf einer Glaskohlenstoff-Elektrode [LI2010]. In diesem Fall sind die Gold-Nanopartikel auf der LiCoO_2 -Komposit-Elektrode aufgebracht und liegen im Verhältnis zum Kathodenmaterial in geringerer Menge vor, sodass eine messbare Intensität zu gering ist. Außerdem sind die Nanopartikel mit PVP bedeckt, welches einen abschirmenden Einfluss haben kann. Auch wenn die Cyclovoltammetrie als integrative Methode keinen Hinweis auf eine elektrochemische Aktivität der Gold-Nanopartikel gibt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Nanopartikel mit dem Elektrolyten oder der LiCoO_2 Oberfläche wechselwirken, weshalb eine Beschichtung mit SiO_2 ratsam ist.

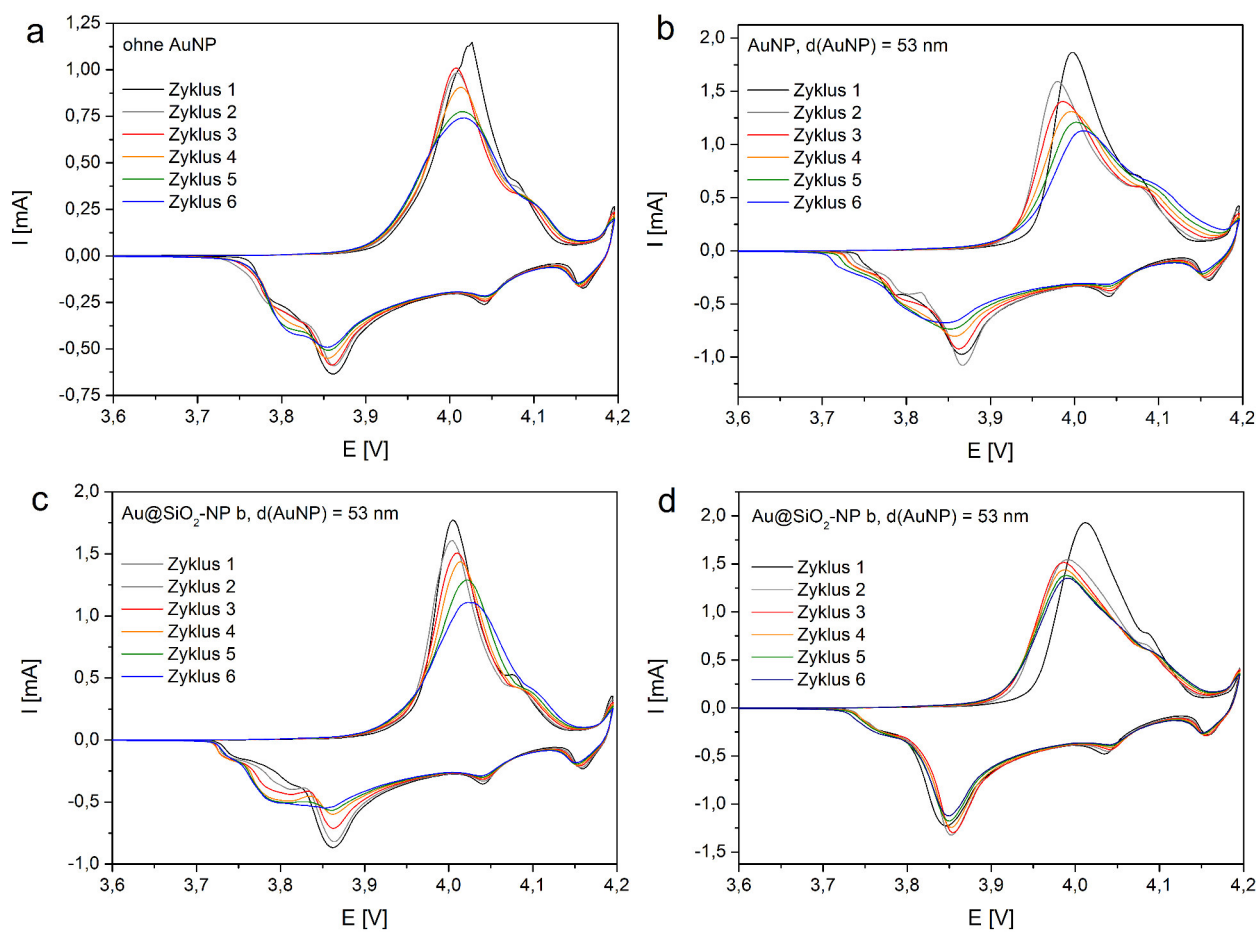


Abbildung 73: CV-Messungen von LiCoO_2 -Komposit-Kathoden (6 Zyklen mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 0,1 mV/s) ohne Gold-Nanopartikel (a), mit Gold-Nanopartikeln (b), mit 1x Au@SiO_2 (c) und mit 4x Au@SiO_2 (d).

7.3.2 Raman-Spektroskopie

Bei der Wahl der Laserwellenlänge spielt insbesondere der Effekt der Absorption für die Anregung der Probe eine entscheidende Rolle. Dabei muss sowohl die Absorption der einfallenden Strahlung als auch die Reabsorption der Streustrahlung berücksichtigt werden [WAL2017]. Die Einsetzbarkeit nutzbarer Wellenlängen für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie mit Au@SiO₂-Nanopartikeln kann anhand der Abbildung 61 in Abschnitt 7.2.2 beurteilt werden. Die Anregungswellenlängen 532 und 632 nm sind eingezeichnet. Das Absorptionsmaximum der Goldpartikel liegt im Bereich der 532 nm Wellenlänge. Sowohl Absorption als auch Reabsorption sind deutlich höher als bei einer Anregungswellenlänge von 632 nm. Bei Nutzung der Anregungswellenlänge von 632 nm führt dies im Raman-Spektrum bei geringerer Messzeit zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Eine Anregungswellenlänge von 532 nm führt zu erhöhter Absorption, einem erhöhten Untergrund und niedriger bis keiner Signalausbeute im Raman-Spektrum.

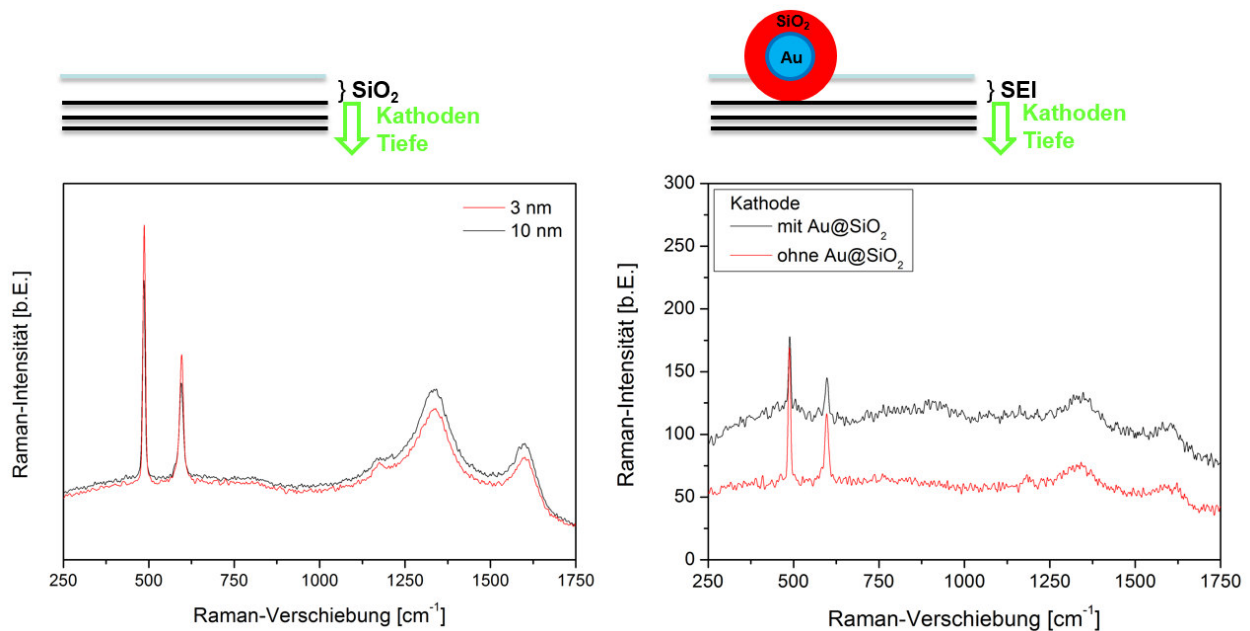


Abbildung 74: Raman-Spektren einer LiCoO₂-Komposit-Kathode unter Verwendung von 632 nm-Laseranregung. Links: Mit einer SiO₂-Schichtdicke (ALD-beschichtet) von 3 nm (Rot) und 10 nm (Schwarz). Rechts: Raman-Spektren einer Kathode mit und ohne Au@SiO₂-Nanopartikeln.

Der Einfluss der Gold-Nanopartikel auf die Raman-Spektroskopie ist zunächst an Luft in Abbildung 74 (rechte Graphik) dargestellt. Durch das Aufbringen der Au@SiO₂-Nanopartikel sind keine zusätzlichen Signale, neben den Signalen von LiCoO₂ und Kohlenstoff der Komposit-Kathode, zu beobachten. Ein erhöhter Untergrund lässt sich nach Aufbringung feststellen. Zum Vergleich ist durch eine SiO₂-Beschichtung einer LiCoO₂-Komposit-Kathode mit ALD ein geringer Anstieg des Untergrundes messbar, wie in Abbildung 75 (linke Graphik) zu entnehmen ist. Außerdem sind beim Betrachten des gestreiften Raman-Spektrums ohne Au@SiO₂-Nanopartikel und des schwarzen Raman-Spektrum mit Au@SiO₂-Nanopartikeln (Abbildung 75, linke Graphik) keinen zusätzlichen Signale bemerkbar. Dabei wurden die Spektren unter Arbeitsbedingungen und in Anwesenheit von Elektrolyt gemessen. Jedoch treten wiederum Raman-Signale der LiCoO₂-Komposit-Kathode und Signale des Elektrolyten auf. Ein erhöhter Untergrund ist erkennbar. Eine mögliche Ursache ist die erhöhte Streuung an den Nanopartikeln. Dies ist in der Praxis beim Fokussieren hilfreich, da sich bereits durch einen

erhöhten Untergrund die Anwesenheit von Au@SiO₂-Nanopartikeln im Spot des Objektives zur Raman-Spektroskopie vermuten lässt.

Neben dem steigenden Untergrund mit steigender Menge an Gold-Nanopartikeln hat die Menge der Au@SiO₂-Nanopartikel außerdem einen Einfluss auf die Messbarkeit der Komposit-Kathode der Lithium-Ionen-Batterie. Neben dem Anstieg des Untergrundes, lassen sich die Phononenbanden des Aktivmaterials der Komposit-Kathode zunehmend nicht mehr detektieren. Dies ist möglicherweise auf die zunehmende Bedeckung der Komposit-Kathode durch Au@SiO₂-Nanopartikel erklärbar, welche eine Detektion von LiCoO₂ behindert. Ein Einfluss der Au@SiO₂-Beladung auf das Elektrolyt-Signal ist nicht zu entnehmen. Die UV-Vis-Spektren der unterschiedlichen Beladungen sind zum Vergleich in der rechten Graphik in Abbildung 75 dargestellt. Geringe Mengen von Au@SiO₂-Nanopartikeln (schwarzes Spektrum) haben zunächst keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften im UV-Vis-Spektrum der Komposit-Elektrode. Größere Mengen an Au@SiO₂-Nanopartikeln führen zu einer Absorptionsabnahme, welche auf eine Bedeckung der Komposit-Kathode durch die Nanopartikel hinweisen könnte, die zu einer erhöhten Reflektion führen. Bei einer sehr hohen Beladung (rotes UV-Vis-Spektrum) lässt sich möglicherweise die LSPR im Bereich von 500 bis 600 nm in Abbildung 75 (rechts, grauer Bereich) der Au@SiO₂-Nanopartikel erkennen. Eine geringe Menge an Au@SiO₂-Nanopartikeln wird zur Anwendung genutzt, sodass eine komplette Bedeckung vermieden wird und die Nanopartikel dispers auf der Oberfläche der Komposit-Kathode verteilt sind. Damit wird die Vermessung der Komposit-Kathode gewährleistet, und die Detektion von SEI-Komponenten erfolgt an der Oberfläche der Komposit-Kathode und nicht an einer Schutzschicht aus Au@SiO₂-Nanopartikeln.

Durch Vergleich der Raman-Signale des Elektrolyten in der Gegenwart von Au@SiO₂-Nanopartikeln und Abwesenheit von Au@SiO₂ (siehe Abbildung 75), kann keine Verschiebung der Raman-Signale des Elektrolyten durch eine mögliche Adsorption an reinen Goldpartikeln gemessen werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Konformität der Au@SiO₂-Nanopartikel [YAN2018].

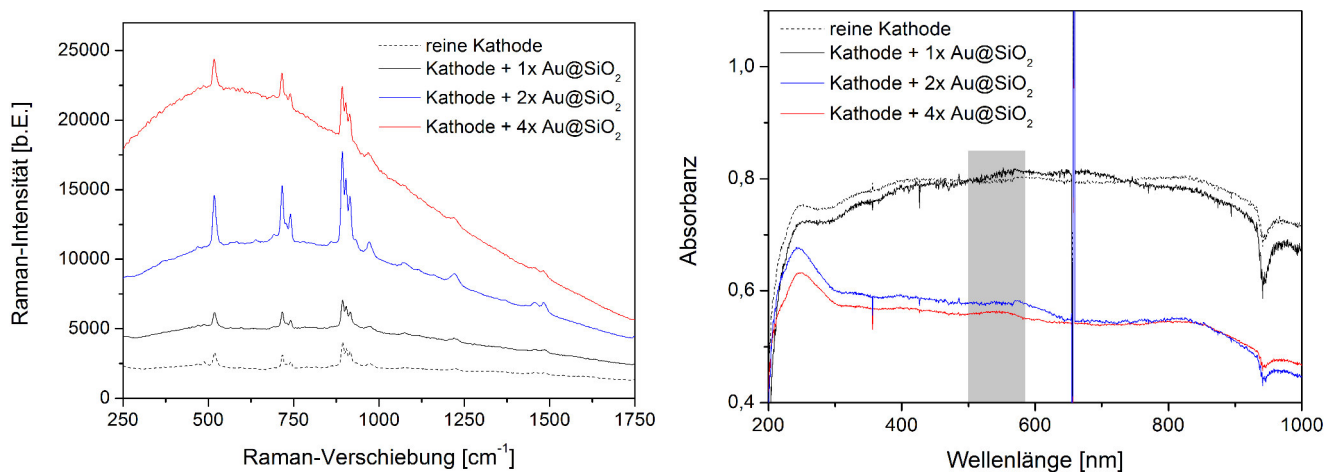


Abbildung 75: Einfluss der Au@SiO₂-Menge auf die Spektroskopie. Links: Raman-Spektren mit steigender Goldbeladung. Rechts: Die zugehörigen UV-Vis-Spektren der verschiedenen Goldbeladungen.

7.4 Anwendung von SHINERS in Lithium-Ionen-Batterien

Im Folgenden werden die Raman-Spektren des LiCoO_2 -Kathodenmaterials zunächst in der Abwesenheit und dann in Gegenwart von Au@SiO_2 -Nanopartikeln diskutiert. Die linke Graphik in Abbildung 76 zeigt das *ex situ* Raman-Spektrum einer frisch hergestellten LiCoO_2 -Komposit-Kathode (gelbes Spektrum), dass gekennzeichnet ist durch Raman-Banden von LiCoO_2 und Kohlenstoff. Die Raman-aktiven Banden von LiCoO_2 führen zu Signalen bei 486 cm^{-1} (E_g) und 597 cm^{-1} (A_{1g}) [GRO2014, GROS2014]. Die breiten Signale bei ca. 1340 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} stammen von dem Kohlenstoff in der Komposit-Kathode und werden der Defektbande (D) und der C-C-Streckschwingung von Graphit (G) zugeordnet [GRO2014, GROS2014]. Das Additiv PVDF der Komposit-Kathode liefert keinen Beitrag zum Raman-Spektrum, wie durch Vergleich mit dem Raman-Spektrum des reinen PVDF gezeigt werden kann (siehe Abbildung A9 im Anhang). Die LiCoO_2 -Komposit-Kathode mit Au@SiO_2 -Nanopartikeln wird durch das rote Spektrum in Abbildung 76 charakterisiert. Ähnlich dem Spektrum ohne Au@SiO_2 (gelbes Spektrum), sind Raman-Banden von LiCoO_2 und Kohlenstoff zu identifizieren. Es sind keine zusätzlichen Signale aufgrund der Anwesenheit von Au@SiO_2 -Partikeln, des Additivs PVDF der Komposit-Kathode oder von Edukten (LiNO_3 , $\text{Co(NO}_3)_2$, PVP, TEOS, SiO_2) messbar (siehe Abbildungen 74 und A10, A11 im Anhang).

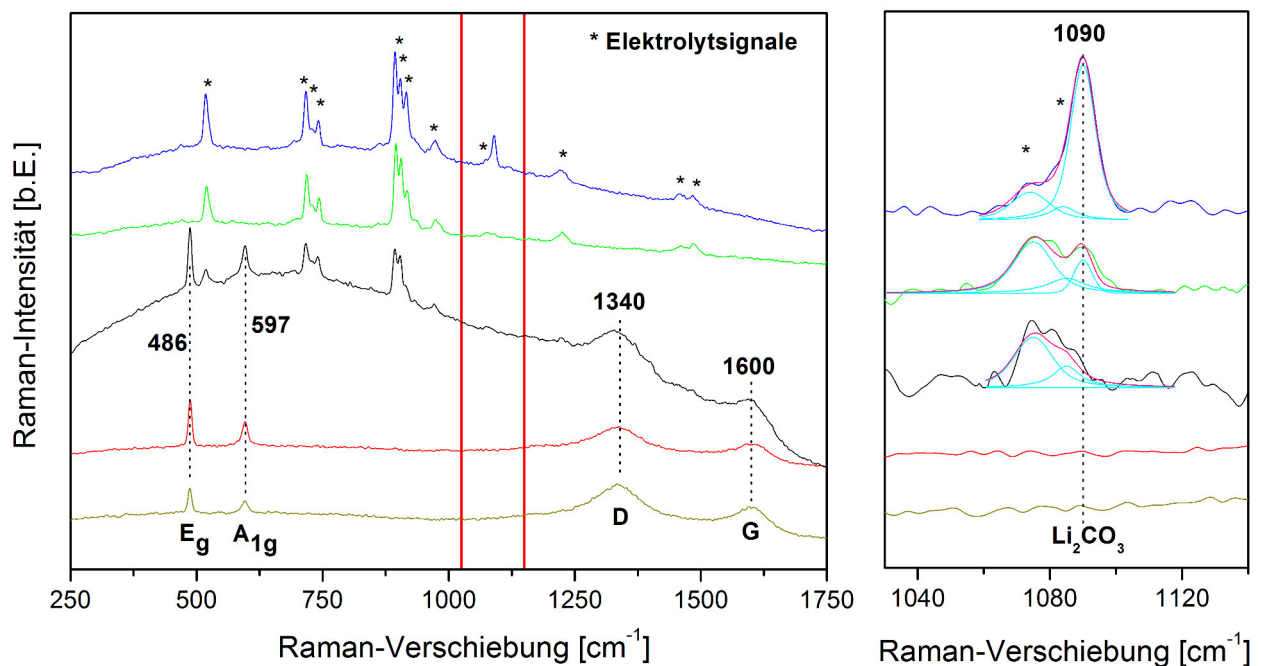


Abbildung 76: Links: *Ex situ* (Gelb) Raman-Spektren einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode (84 % LiCoO_2 , 8 % PVDF, 8 % Kohlenstoff) und einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode mit Au@SiO_2 -Partikeln (Rot). Quasi *in situ* Raman-Spektren einer zusammengebauten Kathode (Schwarz) und zyklerten (Grün). Das blaue Spektrum zeigt Li_2CO_3 und Elektrolyt (LP30) in der Testzelle ohne Au@SiO_2 -Partikel. Rechts: Detailansicht des Carbonat-Bereichs der Raman-Spektren (Im linken Bereich rot markiert) nach Untergrundsabtraktion zusammen mit den Ergebnissen einer Least-Square-Fit-Analyse. Die Spektren sind der Klarheit wegen versetzt dargestellt. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

In Gegenwart des Elektrolyten (LP30) erscheinen zusätzliche elektrolytbezogene Raman-Signale neben den LiCoO_2 - und Kohlenstoff-Signalen (schwarzes Spektrum). Das grüne Spektrum der Komposit-Kathode, aufgezeichnet nach sechs CV-Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 0,3 mV/s, wird von Elektrolyt-Signalen dominiert. Es enthält keine Raman-Signale des Kathodenmaterials in diesem Zustand der Probe aufgrund der Deinterkalation der Kathode, wie zuvor in Abbil-

dung 43 beschrieben [INA1997]. Dies wird auch unterstützt durch *in situ* Raman-Daten während des Zyklrierens (siehe Abbildung A13 im Anhang). Außerdem sind keine Raman-Signale von Kohlenstoff erkennbar, was auf die Heterogenität der Komposit-Kathode zurückzuführen ist. Dies zeigt Umlagerungen auf der Oberfläche der Komposit-Kathode. Tatsächlich zeigt ein Vergleich von Raman-Karten der LiCoO_2 -Komposit-Kathode vor und nach dem elektrochemischen Zyklrieren eine Umverteilung der chemischen Zusammensetzung aufgrund einer Umlagerung vom Kohlenstoffadditiv, wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Interessanterweise werden beim Zyklrieren Änderungen bei etwa 1090 cm^{-1} erkennbar, wie in der rechten Graphik von Abbildung 76 zu erkennen ist. Basierend auf einem Vergleich mit dem Spektrum von reinem Li_2CO_3 (siehe Abbildungen A14 und A15 im Anhang) kann das gemessene Signal bei 1090 cm^{-1} auf die symmetrische Streckschwingung von Carbonat in Li_2CO_3 zurückgeführt werden [LI2010, KOU1996]. Dies zeigt das Vorhandensein von Li_2CO_3 und die Bildung oder Abscheidung von Li_2CO_3 auf der Komposit-Kathode. Wie in der vergrößerten Ansicht von Abbildung 76 ersichtlich, wird das Vorhandensein von Li_2CO_3 durch einen Vergleich mit dem Raman-Spektrum von einer Mischung aus Li_2CO_3 und Elektrolyt (LP30) (blaues Spektrum) erneut bestätigt. Es ist zu erwähnen, dass Ethylencarbonat des Elektrolyten Raman-Signale bei 1075 und 1085 cm^{-1} aufzeigt [YAN2018, FOR1971, CHE2019]. Für eine detaillierte Analyse dieses Spektralbereichs werden daher die Beiträge von Li_2CO_3 und Ethylencarbonat im Folgenden berücksichtigt. Die Ergebnisse zeigen das Vorhandensein von Li_2CO_3 als Komponente der SEI-Schicht nach dem Zyklrieren und der Raman-Analyse unter quasi *in situ* Bedingungen, d. h. nach Zyklrierung ohne Kontakt mit Luft.

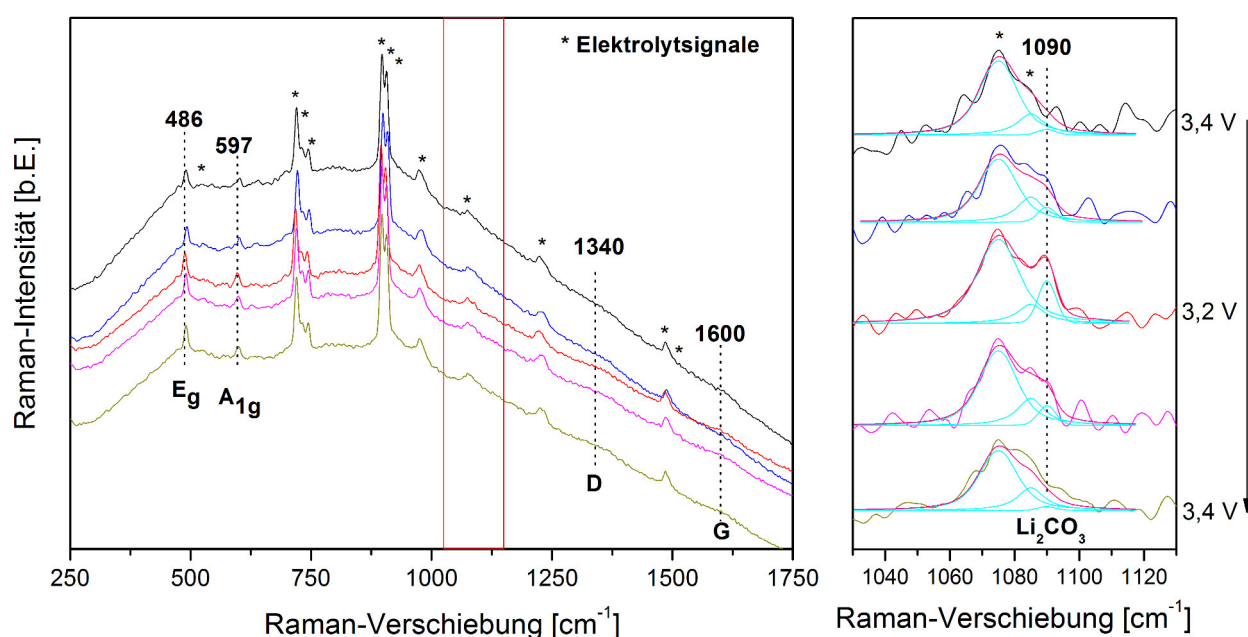


Abbildung 77: Links: *In situ* Raman-Spektren einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode (84 % LiCoO_2 , 8 % PVDF, 8 % Kohlenstoff) mit Au@SiO_2 -Nanopartikeln beim ersten Entladen und zweiten Laden. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung von einer 632 nm Laseranregung aufgenommen. Rechts: Detailansicht des Carbonat-Bereichs der Raman-Spektren nach Untergrundsubtraktion zusammen mit den Ergebnissen einer Least-Square-Fit-Analyse. Die Spektren sind der Klarheit wegen versetzt dargestellt.

Um das Verständnis des dynamischen Verhaltens von Li_2CO_3 als Bestandteil der SEI-Schicht zu verbessern wird die *in situ* oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie direkt unter Arbeitsbedingungen angewandt. Abbildung 77 zeigt *in situ* Raman-Spektren der LiCoO_2 -Komposit-Kathode mit Au@SiO_2 -Partikeln während des ersten Entladevorgangs im Bereich von 3,4V bis 3,2V und des zweiten Ladevorgangs im Bereich von 3,2V bis 3,4V. Die Spektren werden von Raman-

Signalen der Kathode und des Elektrolyten dominiert. Während der Entladung wird die Kathode interkaliert und das E_g -Signal von LiCoO_2 steigt an. Wie im rechten Bereich von Abbildung 77 ersichtlich, kann ein dynamisches Verhalten des Li_2CO_3 -Signals bei 1090 cm^{-1} beobachtet werden. Die Detailansicht des Carbonat-Bereichs der Raman-Spektren beinhaltet Ergebnisse einer Least-Square-Fit-Analyse des Carbonat-Raman-Signal bei 1090 cm^{-1} (Cyan) und der Raman-Signale von EC (Elektrolyt) bei $1085/1075\text{ cm}^{-1}$ (Cyan) zusammen mit der Resultierenden (Magenta). Einzelheiten zur Least-Square-Fit-Analyse sind im experimentellen Abschnitt beschrieben. Anfangs ist kein Li_2CO_3 -Signal während des elektrochemischen Zyklierens vorhanden, aber während des Entladens tritt das Li_2CO_3 -Signal auf, und nimmt während des nachfolgenden Ladevorgangs ab. Zu bemerken sei, dass Li_2CO_3 weder zuvor im zusammengebauten Zustand der Komposit-Kathode beobachtet werden kann (siehe Abbildung 76, schwarzes Spektrum), noch nach Lagerung der zusammengebauten Batterie (siehe Abbildung A16 im Anhang). Das integrierte Raman-Signal von Li_2CO_3 steigt während des ersten Entladezyklus an, erreicht bei $3,2\text{ V}$ ein Maximum und nimmt während des zweiten Ladevorgangs wieder ab (siehe Abbildungen 77 und 78), bis es bei $3,4\text{ V}$ verschwindet. Neben dem Auftreten von Li_2CO_3 können keine weiteren zusätzlichen Raman-Signale während der *in situ* Raman-Messungen festgestellt werden, z.B. von Li_2O oder LiOH (siehe Abbildungen A14 und A17 im Anhang). Es gibt auch keinen Hinweis auf die Bildung von Co_3O_4 , gekennzeichnet durch ein Signal bei 691 cm^{-1} [HAD1988], was auf eine Reduktion von LiCoO_2 hinweisen würde [GRO2014]. In einigen Experimenten an LiCoO_2 -Komposit-Kathoden wurde das Auftreten von Li_2CO_3 während des dritten Entladezyklus beobachtet, gefolgt vom Verschwinden während des vierten Ladens (siehe z.B. Abbildung A18 im Anhang). Dies kann von der Heterogenität der Komposit-Kathode herrühren, wie zuvor beschrieben [GRO2014, GROS2014].

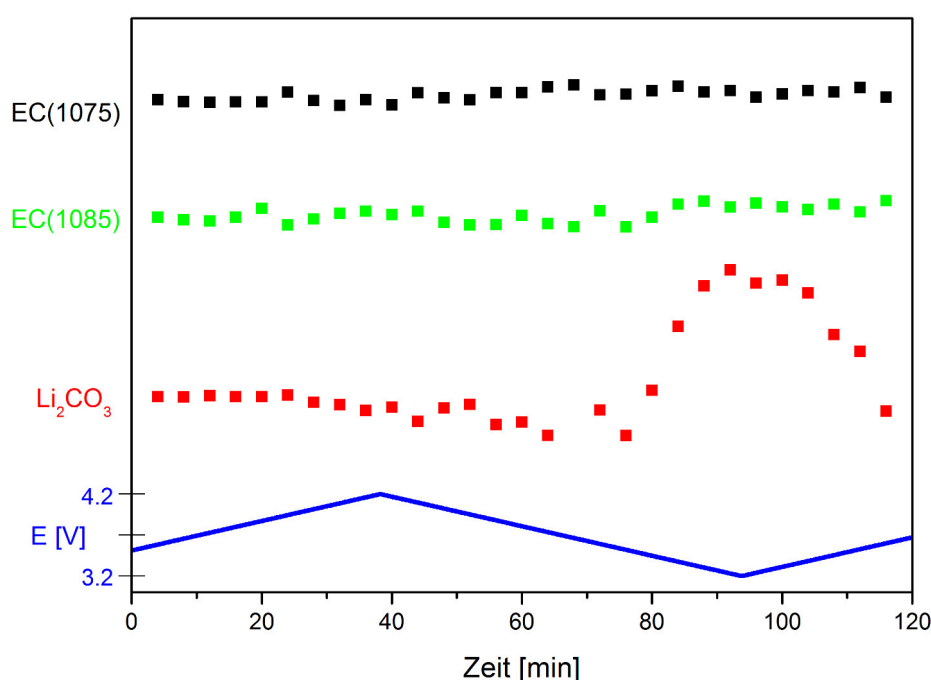
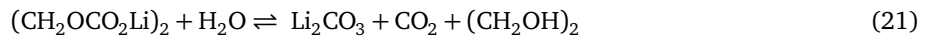
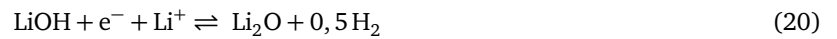
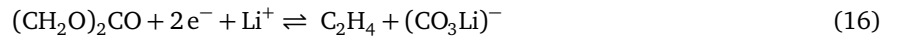


Abbildung 78: Integrierte Raman-Signale von Li_2CO_3 (1090 cm^{-1} , rote Punkte) und EC (1085 cm^{-1} , grüne Punkte und 1075 cm^{-1} , schwarze Punkte) während des ersten Ladens, ersten Entladens und zweiten Ladevorgangs (Blaue Linie). Die Signale sind das Ergebnis einer Least-Square-Fit-Analyse der Spektren in den Abbildungen 77 und A13.

Zur Diskussion des Mechanismus kann die Bildung von Li_2CO_3 über verschiedene Reaktionswege erfolgen. Ein mögliches Szenario basiert auf der Reduzierung von EC und DMC und der Bildung von Lithiumalkylverbindungen (siehe

Gleichung 16). Li_2CO_3 kann ausgehend von $(\text{CO}_3\text{Li})^-$ gebildet werden (siehe Gleichung 17) [AUR2002, AUR1995, AUR1999, WAN2001, HER2004, DED2007]. Intermediär gebildetes Li_2O kann auch zu Li_2CO_3 reagieren (siehe Gleichung 18) [HY2014].



Durch Spuren von Wasser können ebenfalls LiOH , Li_2O und Li_2CO_3 gebildet werden (siehe Gleichungen 19-21) [AUR2000]. Darüber hinaus, kann zu Beginn der Entladung gebildetes CO_2 auch zu Li_2CO_3 reagieren (siehe Gleichung 22) [AUR2000, HON2012]. Die Messergebnisse deuten jedoch auf die Bildung von Li_2CO_3 aus einer Lithiumalkylverbindung hin, da keine Signale von LiOH oder Li_2O detektiert werden. Hy *et al.* haben die Bildung von Li_2CO_3 auf LLNMO-Kathoden während der Entladung beobachtet, das aus intermediär gebildetem Li_2O entsteht. [HY2014]. Es wurde vorgeschlagen, dass LLNMO-Materialien Sauerstoff frei setzen und Li_2O während des Ladens gebildet wird. Der Ladungsausgleich kann durch eine Kombination von $\text{Ni}^{2+/4+}$ - und $\text{Mn}^{3+/4+}$ -Redoxpaaren erfolgen. Die Autoren nutzen einen ähnlichen Ansatz zur Herstellung der Komposit-Kathode unter Verwendung von Kohlenstoff und PVDF. Eine Graphit-anode wurde als Gegenelektrode und 1 M LiPF_6 in EC/DEC (Verhältnis 1: 1) als Elektrolyt verwendet.

Die Zersetzung von Li_2CO_3 kann bei höherem Potentialen elektrochemisch induziert werden. Hong *et al.* beobachteten FTIR-Signale von Li_2CO_3 an Lithium-reichen Metalloxiden ($\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$), die wiederholt beim Entladen und Laden auftreten und verschwinden [HON2012]. Laut den Autoren wird Li_2CO_3 während des Ladevorgangs in CO und CO_2 zersetzt. Dies wird gestützt durch DEMS-Messungen (Differential electrochemical mass spectroscopy) während der Ladeschritte. Außerdem kann Li_2CO_3 weiter reagieren, z.B. zu LiF (siehe Gleichung 23) [DED2007]. HF kann als Verunreinigung im Elektrolyten vorhanden sein oder durch Zersetzung von LiPF_6 gebildet werden. Hierbei kann LiF ebenfalls durch Zersetzung von LiPF_6 gebildet werden [AUR2000, DED2007, TAS2009]. LiF ist in der elektroly-

tischen Umgebung widerstandsfähiger als Carbonate [AUR2002, BI2016]. Aufgrund von Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Komposit-Kathode während der Elektrochemie, wie zuvor diskutiert [GRO2014, GROS2014], ist eine Umlagerung von Li_2CO_3 auf der Oberfläche möglich. Der vorgeschlagene Weg der Bildung und Zersetzung von Li_2CO_3 auf einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode ist in Abbildung 79 dargestellt. Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen wird ein Reaktionsweg für die Bildung von Li_2CO_3 ausgehend von Lithiumalkylverbindungen vorgeschlagen. Die Zersetzung von Li_2CO_3 kann über mehrere Wege erfolgen, wie zuvor diskutiert, z.B. durch Reaktion zu LiF und/oder elektrochemischer Zersetzung zu CO und CO_2 . Der Abfall des Carbonat-Raman-Signals kann auch auf Umlagerung an der Oberfläche während des elektrochemischen Zyklrierens zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hy *et al.* für LLNMO-Materialien [HY2014] legen die Raman-Ergebnisse nahe, dass für LiCoO_2 -Komposit-Kathoden andere Reaktionswege während der Bildung / Zersetzung von Li_2CO_3 aktiv sind. Dies zeigt den Einfluss und die Rolle der Komposit-Kathodenzusammensetzung. Die Ergebnisse zeigen, dass die SEI-Bildung durch Elektrolytzersetzung erfolgt. In Gegenwart von Ni oder Mn scheinen die Kathodenmaterial reaktiver als LiCoO_2 zu sein, wodurch andere Reaktionswege eröffnet werden.

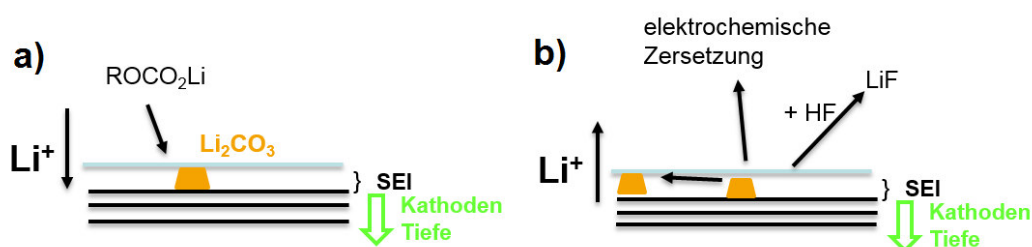


Abbildung 79: Vorgeschlagene Wege der (a) Bildung von Li_2CO_3 während des Entladens und (b) Zersetzung während des Ladens. Details siehe Text.

7.5 Schlussfolgerung

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der *in situ* Raman-Spektroskopie zur Überwachung von Lithium-Ionen-Batterien unter Arbeitsbedingungen wurde SHINERS (shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy) angewandt. Gold-Nanopartikel wurden ausgehend von Goldchlorsäure hergestellt und mit SiO_2 beschichtet (Au@SiO_2). Diese wurden mit UV-Vis-Spektroskopie und TEM erfolgreich charakterisiert. Die Konformität der Au@SiO_2 -Nanopartikel wurde durch eine goldkatalysierte Testreaktion bestätigt und ihre SERS-Aktivität an Pyridin nachgewiesen.

Ex situ und quasi *in situ* Raman-Spektren von zyklisierten LiCoO_2 -Komposit-Kathoden, aufgenommen in der Gegenwart von Au@SiO_2 -Nanopartikeln, zeigen ein Carbonatsignal bei 1090 cm^{-1} neben den Signalen des Aktivmaterials (LiCoO_2) und des Elektrolyten. Dies weist auf die Bildung von Li_2CO_3 hin. Raman-Experimente unter Arbeitsbedingungen bestätigen die Bildung von Li_2CO_3 während der elektrochemischen Zyklisierung. Eine detaillierte Analyse ergab die Bildung und Zersetzung von Li_2CO_3 und hebt dessen Rolle als Zwischenprodukt der SEI-Schicht hervor. Es wird vorgeschlagen, dass die Bildung von Li_2CO_3 über Reduktion des Elektrolyten erfolgt. Das Verschwinden des Li_2CO_3 -Signals kann über verschiedene Wege stattfinden. Möglichkeiten sind eine Reaktion zu LiF , eine elektrochemische Zersetzung oder über eine Umlagerung auf der Oberfläche der Kathode. Die Ergebnisse zeigen, dass Li_2CO_3 ein Zwischenprodukt und eine Komponente der SEI-Schicht auf einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode ist. Die Analyse der LiCoO_2 -Komposit-Kathode zeigt das Potential der *in situ/operando* Raman-Spektroskopie neue Einblicke in die SEI-Bildung während des Betriebs von Lithium-Ionen-Batterien mithilfe von SHINERS zu gewinnen. Die dynamischen Aspekte der SEI-Schicht sind für die

Diskussion des Elektrodenabbaus von großer Bedeutung. In zukünftigen Experimenten könnte SHINERS, mit den Erkenntnissen dieser Arbeit für LiCoO_2 -Komposit-Kathoden, an komplexeren Kathodenmaterialien angewandt werden, z.B. NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) oder NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$). Für ein tiefergehendes Verständnis der SEI-Bildung an Kathodenmaterialien wäre es von Interesse, Mn und Ni systematisch in die Komposit-Kathoden einzuführen und Co mit Mn und/oder Ni auszutauschen.

8 Schlussfolgerung

Räumlich- und zeitlich-aufgelöste Experimente unter Arbeitsbedingungen ermöglichen neue Einblicke in die Wirkungsweise und Dynamik von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

Als Folge der Zyklierung der Elektrodenmaterialien ließ sich zeigen, dass sich lokal die Zusammensetzung der Komposit-Kathode, z.B. durch die Wanderung des Kohlenstoffadditivs, verändert. Dadurch könnte sich der elektronische Kontakt einzelner Oxidpartikel zur Matrix verringern. Die Folge ist eine Abnahme der integrierten elektrochemischen Performance. Weiterhin ergaben Untersuchungen an einzelnen Oxidpartikeln unterschiedliches Interkalationsverhalten der Partikel während der elektrochemischen Zyklierung. In Kombination mit dem Verhalten des Elektrolyten kann De-/Interkalation im Aktivmaterial und Austausch von Lithium-Ionen zwischen Festkörper und Elektrolyt verfolgt werden. Wie erwartet war ein Verhalten in Abhängigkeit des Spannungsverlaufs messbar. Hingegen kann auch De-/Interkalation im Festkörper festgestellt werden, wenn kein Austausch von Lithium-Ionen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt erkennbar war. Damit kann auch Festkörperdiffusion im Aktivmaterial angenommen und beobachtet werden. Zudem ist verzögertes oder inaktives De-/Interkalationsverhalten einzelner Oxidpartikel auszumachen. Dies zeigt möglichen Kontaktverlust einzelner Oxidpartikel durch die lokale Änderung der Zusammensetzung und dass die elektrochemischen Prozesse heterogen an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche stattfinden.

Zur weiteren Analyse von Elektrodenmaterialien wurden Strategien zur Steigerung der Empfindlichkeit der *in situ/operando* Spektroskopie entwickelt und umgesetzt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde, auf der methodischen Seite, der bisherige Raman-Mikroskop-Aufbau erweitert. Die Möglichkeit einer räumlich-aufgelösten Mehrkanalmessung wurde implementiert und mittels verschiedener Materialien (CeO_2 und Li_2MnO_3) evaluiert. Die Einsetzbarkeit ist gezeigt und prinzipiell durchführbar, allerdings ist durch den diskutierten Verlust an Raman-Intensität der Einsatz im *in situ/operando* Betrieb eingeschränkt, dabei kommt es auf das Material und die gewünschte Zeitauflösung an.

Durch Nutzung von Materialeigenschaften als auch von Additiven wurde das Potential der Raman-Spektroskopie zur räumlich- und zeitlich-aufgelösten Analyse unter Arbeitsbedingungen weiter ausgeschöpft.

Die Grundlagen dafür bietet zum Einen die Resonanz-Raman-Spektroskopie, welche eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Messungen ermöglicht, indem gezielt Resonanz-Effekte ausgenutzt werden. Dazu wurde ein Multi-Wellenlängen-Ansatz verfolgt, um die Analyse von Aktivmaterialien mit verschiedenen Wellenlängen durchzuführen und in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge unterschiedliche Informationsgehalte der vermessenen Proben zu gewinnen. Durch Wahl der Anregungswellenlänge konnten gezielt Resonanz-Effekte in den Elektrodenmaterialien, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ und NMC, angeregt und charakterisiert werden. Eine Obertonanalyse des LiCoO_2 konnte durchgeführt werden. Dadurch konnte auch gezeigt werden, dass Fehlordnungen der Cobalt-Ionen in LiCoO_2 vorhanden sind. Des Weiteren zeigten die Mischoxide, $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, ein von der Anregungswellenlänge unabhängiges lineares Verhalten der Raman-Verschiebung in Abhängigkeit des Nickelgehalts. Durch Nutzung der Anregungswellenlänge von 256,7 nm kann für die Mischoxide $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ und NMC der Nickelgehalt bestimmt werden. Eine weitere Anregungswellenlänge im sichtbaren Wellenlängenbereich, z.B. 514 nm, zeigt an, ob neben Cobalt und Nickel ein weiteres Metall im Mischoxid vorhanden ist. Die Wellenlängen abhängigen Raman-Spektren des Mischoxids NMC zeigen die Sensitivität gegenüber den einzelnen Phasen im Mischoxid auf. Eine getrennte Analyse ist durch die Wahl der Anregungswellenlänge möglich. Der geringste Einfluss von Resonanz- und Absorptionseffekten zeigt sich bei Nutzung der Anregungswellenlänge 632 nm. Ebenfalls ermöglicht

die Anregungswellenlänge 256,7 nm im UV-Bereich eine sensitive Detektion von Syntheserückständen (LiNO_3) und Oberflächenspezies (Li_2CO_3) auf den Elektrodenmaterialien.

Darüber hinaus wurde durch Nutzung von Additiven die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie angewandt. Es wurde die Methode der durch isolierte Nanopartikel verstärkenden Raman-Spektroskopie, kurz SHINERS, von der Synthese der Nanopartikel bis zur spektroskopischen Anwendung an Lithium-Ionen-Batterien zur sensitiven Erforschung der Grenzflächeneigenschaften in Lithium-Ionen-Batterien etabliert. Li_2CO_3 konnte als Komponente und Intermediat der SEI-Schicht detektiert und analysiert werden. Die diskutierte Methodik ist prinzipiell auf jedes System übertragbar.

Insgesamt wurden Grundlagen für zukünftige *in situ/operando* Raman-Mikroskopie-Experimente an binären und ternären Kathodenmaterialien auf Basis von Schichtoxiden geschaffen. Diese sind trotz ihrer Relevanz bisher noch nicht im Detail hinsichtlich ihrer Dynamik ausreichend untersucht.

9 Ausblick

Die Ergebnisse der Änderungen der lokalen Zusammensetzung der Komposit-Kathoden stehen im Zusammenhang mit der elektrochemischen Performance. Die Untersuchung einzelner Oxidpartikel zeigte einen heterogenen Ladungszustand. Zukünftige Experimente könnten mit der Präparation der Komposit-Kathode arbeiten und eine bessere und stabilere Vernetzung der Oxidpartikel beinhalten. Ebenfalls würde eine Modifikation der Oberfläche, um einen flächendeckenden Austausch von Lithium-Ionen mit dem Elektrolyten zu schaffen, die Performance verbessern, was möglicherweise zu einem homogenen Ladungszustand führt. Dadurch ließe sich mit Hilfe der Raman-Verschiebung und der Raman-Intensität der Elektrodenmaterialien ein Ladungszustand der Lithium-Ionen-Batterie ableiten.

Eine Stabilisierung der Komposit-Kathoden durch dünne ALD-Schichten ist denkbar. Sie fungiert als eine stabile künstliche Schicht anstelle der sich bildenden SEI-Schicht. Eine stabilere oder verbesserte Performance wäre dadurch erreichbar. Hierbei wird vermutet, dass die ALD-Beschichtung unerwünschte Nebenreaktionen, z.B. die Zersetzung des Elektrolyten, unterdrücken und den schnellen Transport von Lithium-Ionen realisiert. Ein Verlust an Lithium-Ionen würde vermieden werden. Unterschiedliche Eigenschaften der Schichten könnten jedoch auch Einfluss auf die Dynamik der Komposit-Kathode haben.

Die bisher aufgeführten Maßnahmen können nach Untersuchung des Verhaltens der Komponenten der Lithium-Ionen-Batterie (Komposit-Kathode, Elektrolyt) anschließend mit der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie analysiert werden. Sowohl Experimente zu den Einflüssen der Heterogenität der Zusammensetzung der Komposit-Kathode, der Modifikationen und der ALD-Schichten auf die Entstehung oder eine mögliche Hinderung der SEI-Schicht sind von Interesse.

Komplementär ist die Detektion von Oberflächenspezies an *ex situ* vermessenen Elektrodenmaterialien mit der Anregungswellenlänge 256,7 nm mit UV-Raman-Spektroskopie denkbar. Dies stellt eine zusätzliche Methode zur SEI-Charakterisierung dar. Potentiell ist eine *in situ* Studie mit dieser Wellenlänge möglich.

Die UV-Raman-Spektroskopie, unter Nutzung einer Anregungswellenlänge von 385 nm, liefert zusätzlichen Informationsgehalt. Die bereits erwähnte Bildung von Li_2CO_3 ist bei LiNiO_2 mit einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm nachweisbar. Durch Nutzung der Anregungswellenlänge 385 nm könnte neben Li_2CO_3 auch NiCO_3 auf der Oberfläche von LiNiO_2 nachgewiesen werden, wie in Abbildung 80 gezeigt.

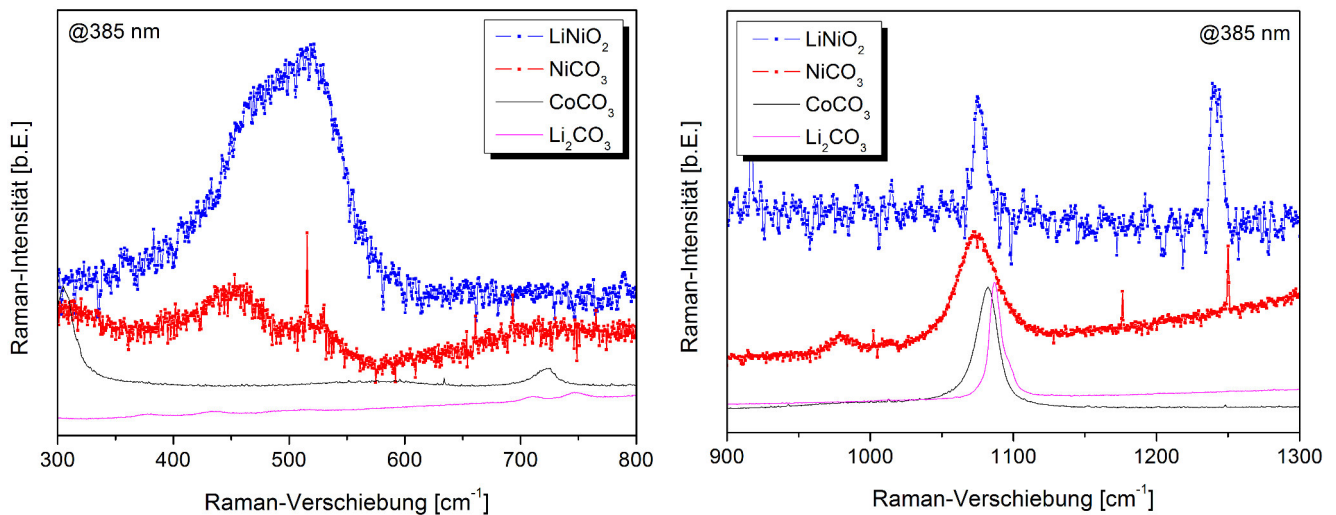


Abbildung 80: Raman-Spektren von LiNiO_2 und den Referenzen CoCO_3 , NiCO_3 und Li_2CO_3 mit einer Anregungswellenlänge von 385 nm. Links: Gezeigt ist eine Detailansicht im Bereich von 300 bis 800 cm^{-1} . Rechts: Detailansicht des Bereichs zwischen 900 und 1300 cm^{-1} . Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

Neben der Detektion von Oberflächenspezies im UV-Bereich bietet der Multi-Wellenlängen-Ansatz eine Methodik, um im Mischoxid, wie NMC, die verschiedenen Phasen im Kristall getrennt unter Arbeitsbedingungen näher zu analysieren. Neben der Analyse des NMC deuten erste Messungen an $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) ebenfalls auf ein Resonanzverhalten hin. Von Lei *et al.* wurde die Elektrodenermüdung des NCA durch hohe Zyklierraten untersucht [LEI2005]. Dabei wurden Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 632 nm aufgenommen. Die Elektrodenoberfläche zeigt zwei Raman-Signale des NCA bei 475 und 554 cm^{-1} . Die spektralen Veränderungen, das Intensitätsverhältnis I_{475}/I_{554} und die Signalbreite, sind abhängig vom Ladungszustand. Diese spektralen Änderungen werden von Lei *et al.* auf unterschiedliche angeregte elektronische Zustände der geladenen und ungeladenen Partikel zurückgeführt [LEI2005]. Die, in Abbildung 81, gezeigten Raman-Spektren des NCA, gemessen mit den Anregungswellenlängen 514 und 632 nm, könnten ebenfalls eine Änderung im Intensitätsverhältnis der beiden Signale zeigen. Nach Bestätigung durch eine detaillierte Analyse nach Untergrundabzug könnte dies auf ein Resonanzverhalten hindeuten. Obertöne sind jedoch bei keiner der beiden Anregungswellenlänge detektierbar. Über den Einfluss eines elektronischen Übergangs ist zu diskutieren und ob durch Variation der Anregungswellenlänge und auch durch den Interkalationszustand eine Änderung des Intensitätsverhältnisses hervorgerufen wird.

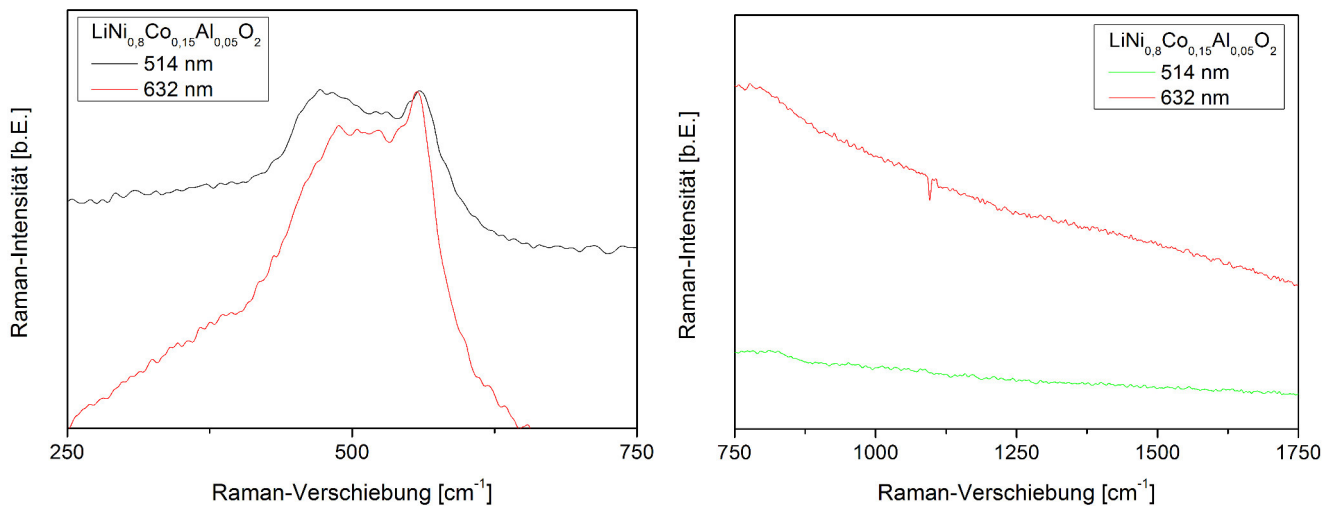


Abbildung 81: Raman-Spektren von NCA gemessen mit den Anregungswellenlängen 514 und 632 nm. Links: Gezeigt ist eine Detailansicht im Bereich von 250-750 cm^{-1} . Rechts: Detailansicht des Obertonbereichs. Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt angeordnet.

Neben der Analyse der Komposit-Kathoden in Lithium-Ionen-Batterien kann die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Graphit-Anoden eingesetzt werden, um das Verhalten der Graphit-Anode beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien zu verfolgen. Auch die Analyse der SEI-Bildung unter Nutzung von SHINERS ist möglich.

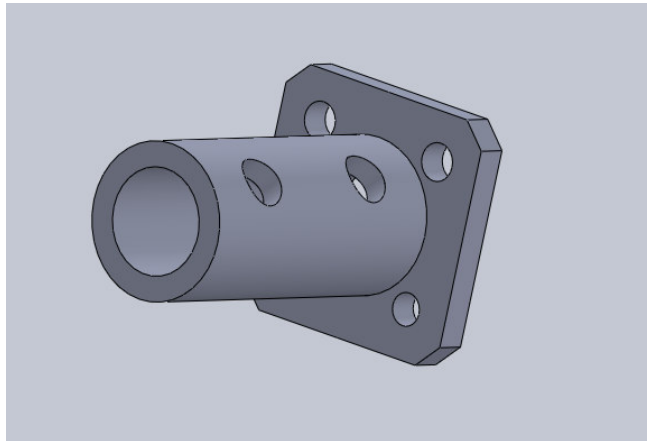


Abbildung A1: 3D-Zeichnung des Werkstücks zur Kopplung des Faserbündels an das Spektrometer.

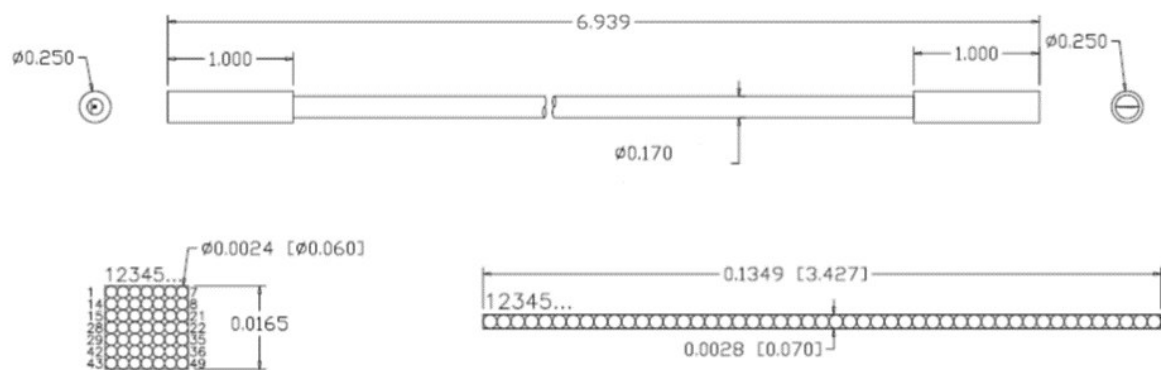


Abbildung A2: Technische Zeichnung des Faserbündels mit 49 Fasern. Einheiten in inch.

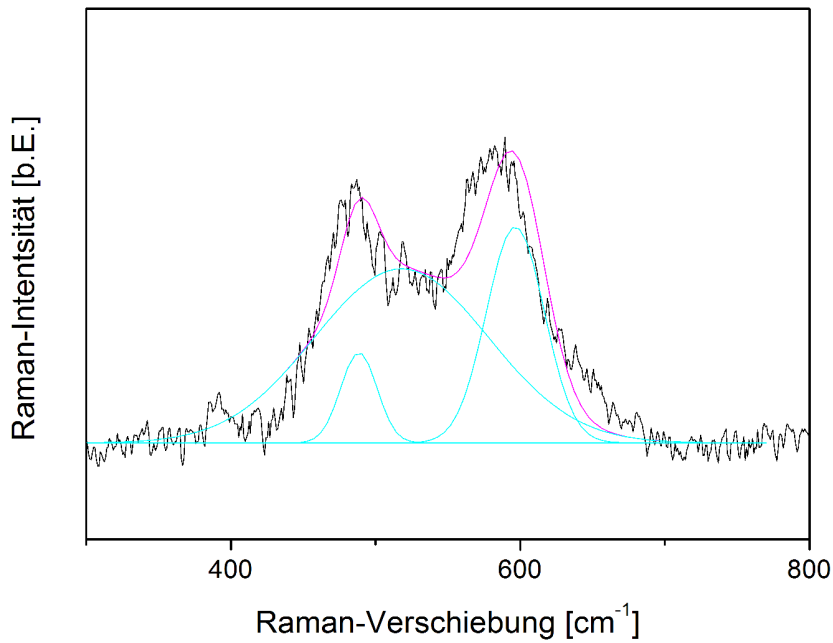


Abbildung A3: Exp. Kurvenanpassung des Raman-Signals von NMC. Das Raman-Spektrum wurde mit einer Laserwellenlänge von 256,7 nm gemessen. Gauß Funktionen wurden zur Analyse verwendet. Dargestellt sind die Signale für LiCoO_2 , Li_2MnO_3 und LiNiO_2 (Cyan) zusammen mit der Resultierenden (Magenta).

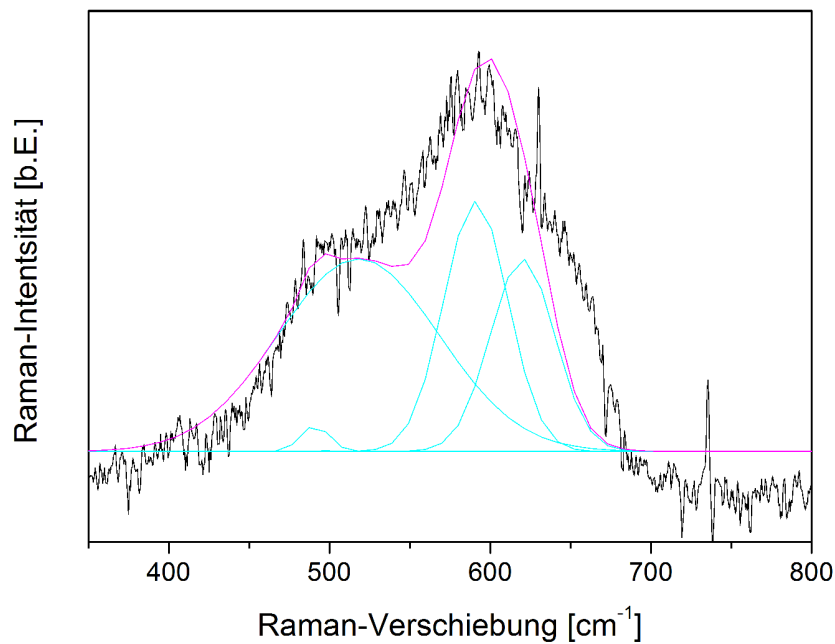


Abbildung A4: Exp. Kurvenanpassung des Raman-Signals von NMC. Das Raman-Spektrum wurde mit einer Laserwellenlänge von 385 nm gemessen. Gauß Funktionen wurden zur Analyse verwendet. Dargestellt sind die Signale für LiCoO_2 , Li_2MnO_3 und LiNiO_2 (Cyan) zusammen mit der Resultierenden (Magenta).

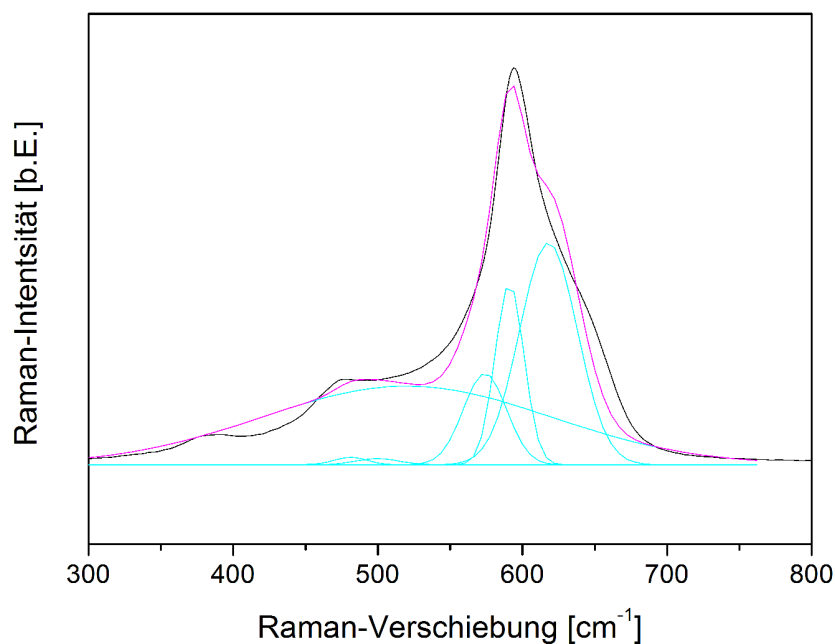


Abbildung A5: Exp. Kurvenanpassung des Raman-Signals von NMC. Das Raman-Spektrum wurde mit einer Laserwellenlänge von 632 nm gemessen. Gauß Funktionen wurden zur Analyse verwendet. Dargestellt sind die Signale für LiCoO_2 , Li_2MnO_3 und LiNiO_2 (Cyan) zusammen mit der Resultierenden (Magenta).

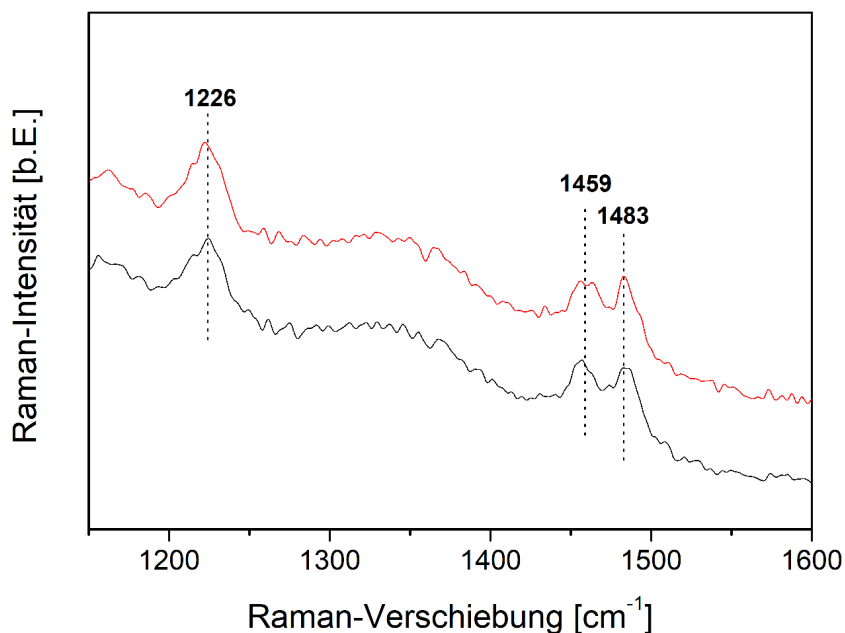


Abbildung A6: Typische Raman-Spektren einer *in situ* Messung während der Zyklierung, bei einer Spannung von 4,2 V (Schwarzes Spektrum) und 3,2 V (Rotes Spektrum). Gezeigt ist eine Detailansicht im Bereich von 1150-1600 cm^{-1} . Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

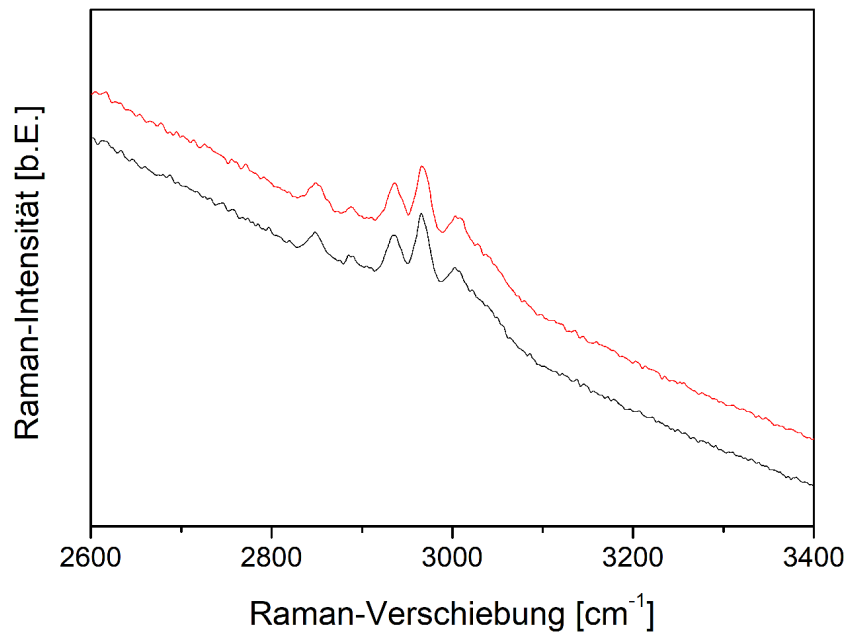


Abbildung A7: Typische Raman-Spektren einer *in situ* Messung während der Zyklierung, bei einer Spannung von 4,2 V (Schwarzes Spektrum) und 3,2 V (Rotes Spektrum). Gezeigt ist eine Detailansicht im Bereich von 2600-3400 cm^{-1} . Die verwendete Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,3 mV/s. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm Laseranregung aufgenommen.

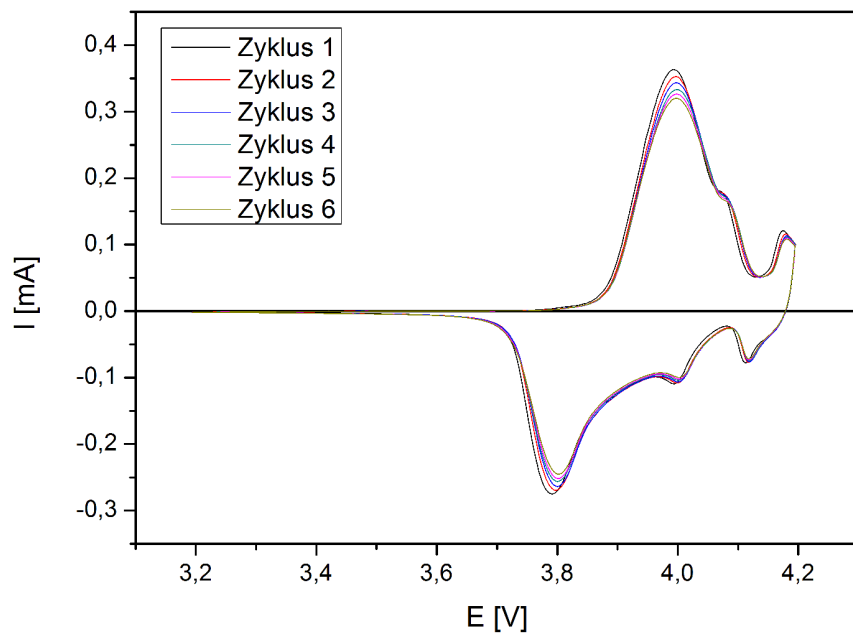


Abbildung A8: CV-Kurve für die ersten sechs Zyklen der LiCoO_2 -Komposit-Kathode. Metallisches Lithium dient als Gegenelektrode und LP30 als Elektrolyt.

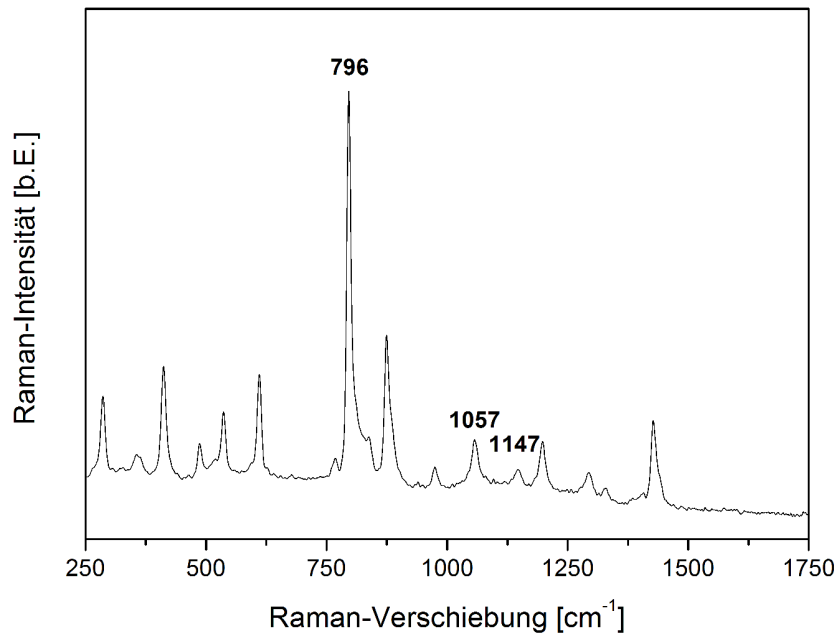


Abbildung A9: Raman-Spektrum von reinem PVDF unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung.

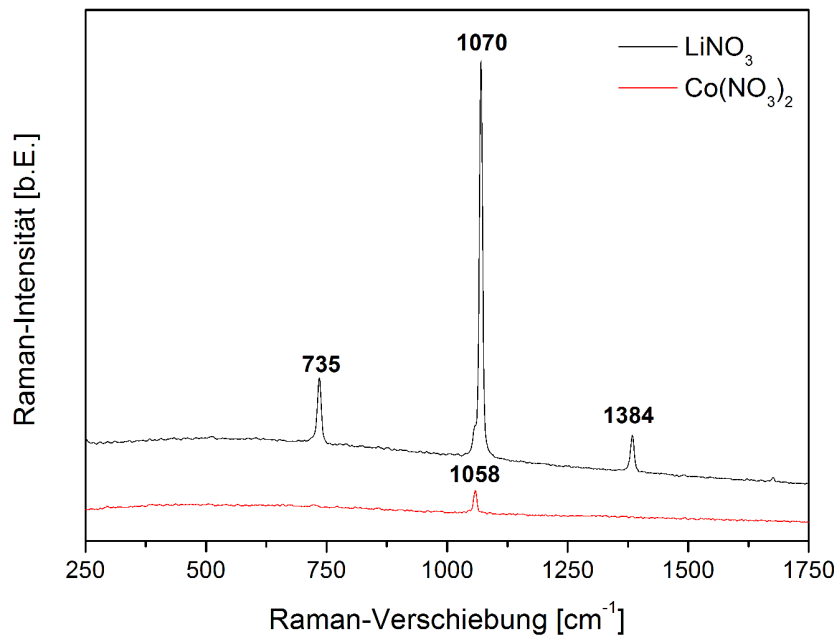


Abbildung A10: Raman-Spektren von LiNO_3 (Schwarz) und $\text{Co(NO}_3)_2$ (Rot) unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung. Die Spektren wurden zur Klarheit versetzt.

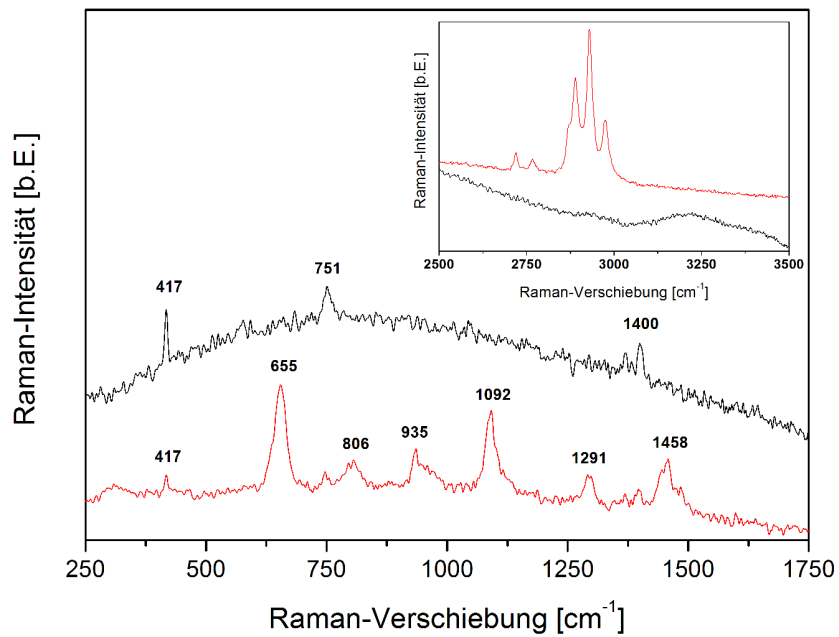


Abbildung A11: Raman-Spektren von PVP (Schwarz) und TEOS (Rot) unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung. Die Spektren wurden zur Klarheit versetzt.

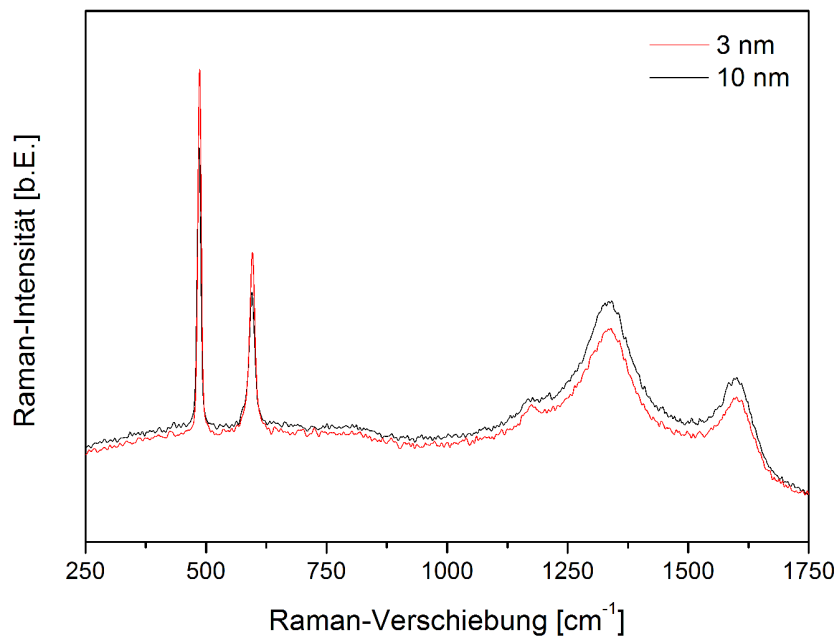


Abbildung A12: Raman-Spektren einer Kathode mit einer SiO₂-Schichtdicke (ALD-beschichtet) von 3 nm (Rot) und 10 nm (Schwarz) unter Verwendung von 632 nm Laseranregung.

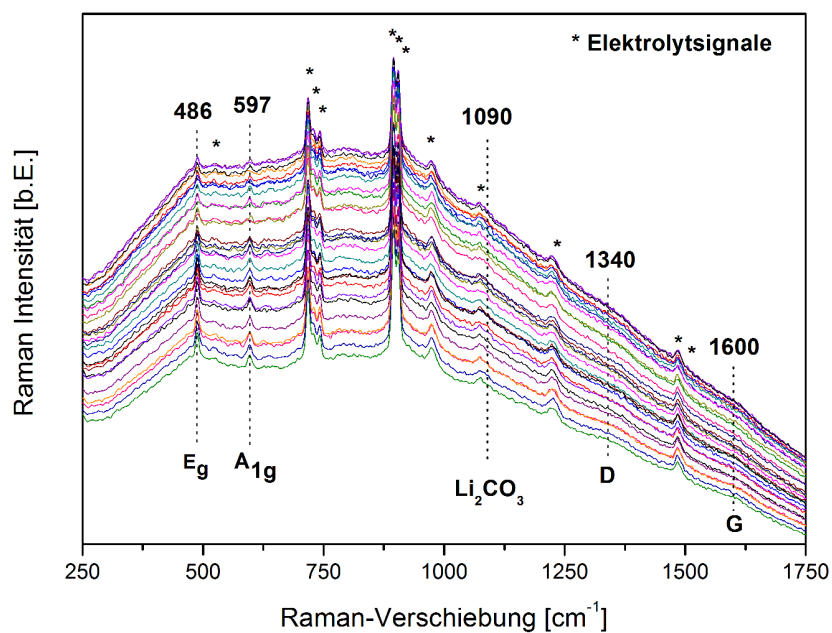


Abbildung A13: *In situ* Raman-Spektren einer LiCoO₂-Komposit-Kathode (84% LiCoO₂, 8% PVDF, 8% Kohlenstoff), aufgenommen während des ersten Zyklus in Gegenwart von Au@SiO₂-Nanopartikeln unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung.

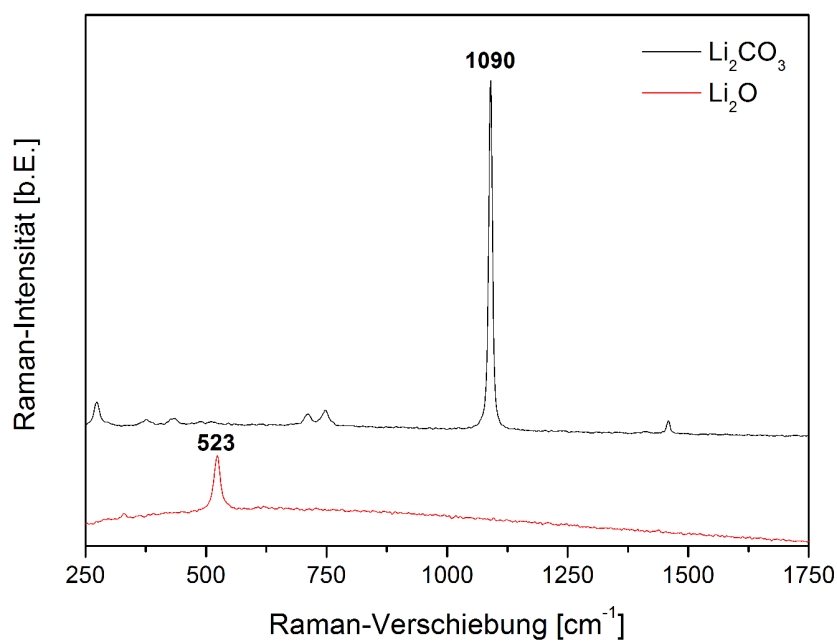


Abbildung A14: Raman-Spektren von Li₂CO₃ (Schwarz) und Li₂O (Rot) unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung. Die Spektren wurden zur Klarheit versetzt.

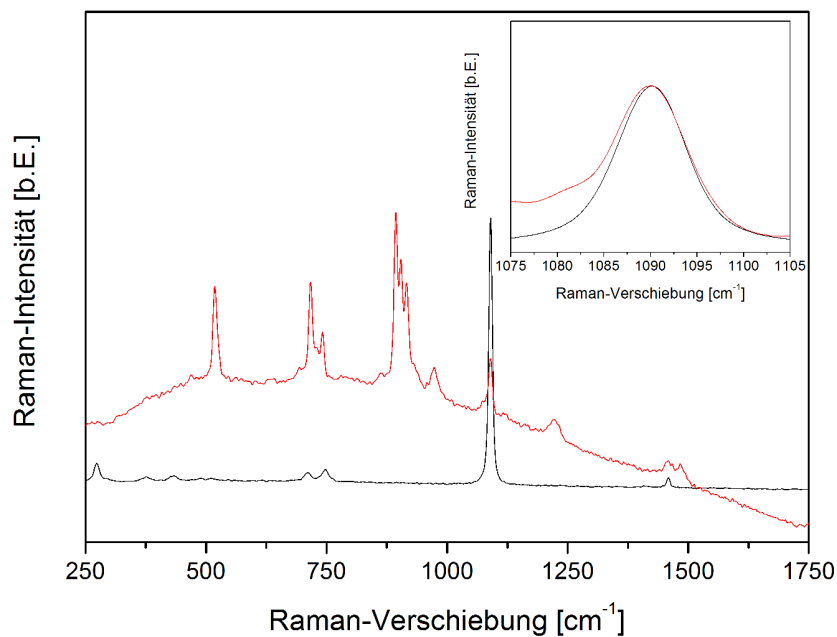


Abbildung A15: Raman-Spektren von reinem Li_2CO_3 -Pulver (Schwarze Linie) und Li_2CO_3 in Gegenwart von Elektrolyt (LP30) (Rote Linie) unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung.

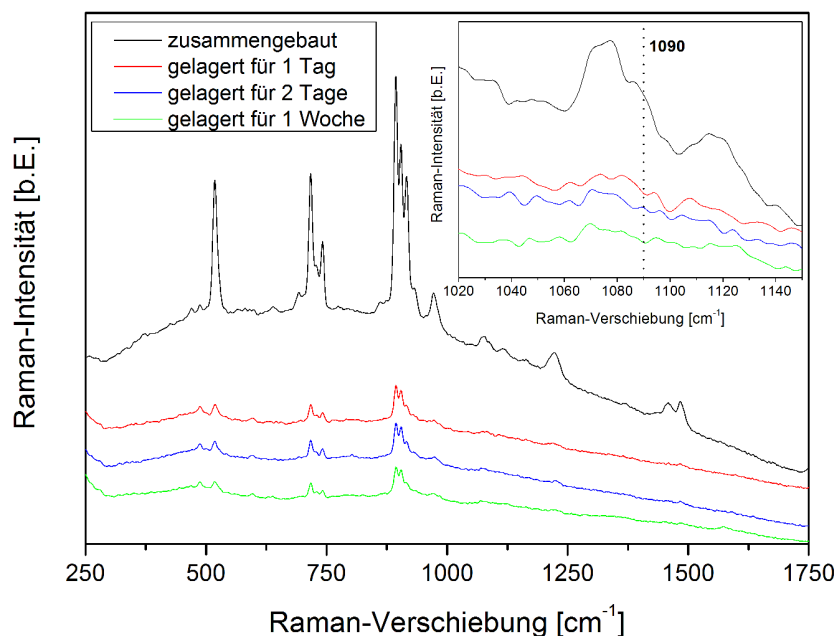


Abbildung A16: Raman-Spektren einer LiCoO_2 -Komposit-Kathode mit Au@SiO_2 -Nanopartikeln (84% LiCoO_2 , 8% PVDF, 8% Kohlenstoff) mit Elektrolyt (LP30) nach dem Zusammenbau der Zelle (Schwarz) und nach eintägiger Lagerung (Rot), zweitägiger (Blau) und ein wöchiger (Grün). Die Spektren wurden unter Verwendung einer 632 nm-Laseranregung erhalten. Die Spektren wurden zur Klarheit versetzt.

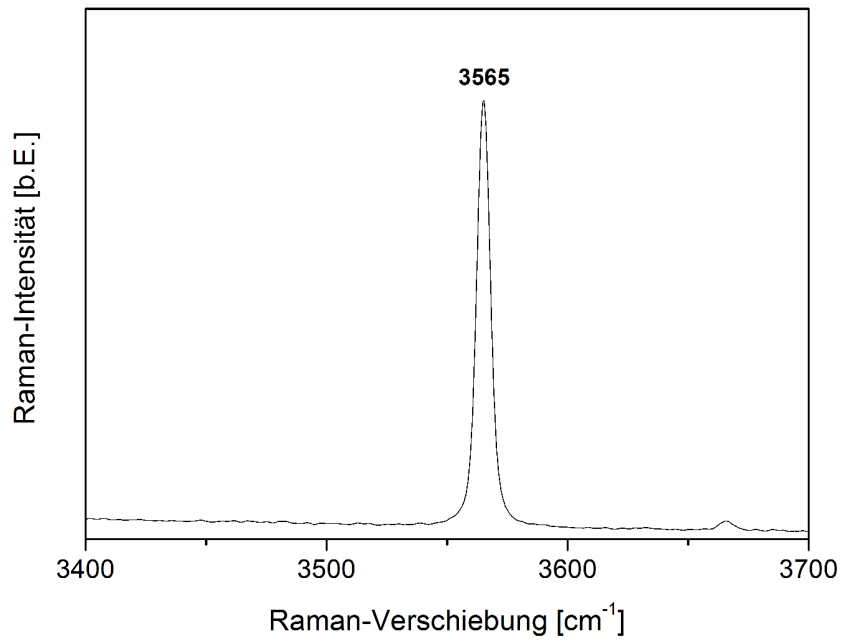


Abbildung A17: Raman-Spektrum von LiOH unter Verwendung einer 632-nm-Laseranregung.

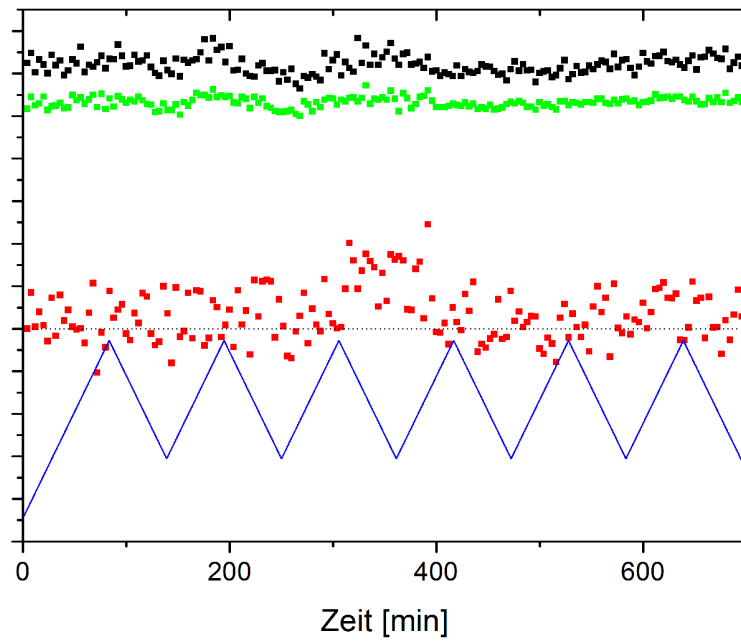


Abbildung A18: Integrierte Raman-Signale von Li_2CO_3 (1090 cm^{-1} , rote Punkte) und EC (1075 cm^{-1} , schwarze Punkte und 1080 cm^{-1} , grüne Punkte) während den ersten sechs elektrochemischen Zyklen (blaue Linie).

Literaturverzeichnis

- ABI2003
J.-P. Abid, Doktorarbeit, *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, **2003**.
- ANE2011
J.R. Anema, J.-F. Li, Z.-L. Yang, B. Ren, Z.-Q. Tian, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2011**, 4, 129-150.
- ANT2004
E. Antolini, *Solid State Ion.*, **2004**, 170, 159-171.
- ARA1995
H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, *Solid State Ion.*, **1995**, 80, 261-269.
- ARO2000
R. Aroca, M. Nazri, G.A. Nazri, A.J. Camargo, M. Trsic, *J. Solution Chem.*, **2000**, 29, 1047-1060.
- ARO2004
P. Arora, Z.(J.) Zhang, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4419-4462.
- AUR1995
D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y.E. Ely, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, *J. Power Sources*, **1995**, 54, 76-84.
- AUR1999
D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *J. Power Sources*, **1999**, 81-82, 95-111.
- AUR2000
D. Aurbach, *J. Power Sources*, **2000**, 89, 206-218.
- AUR2002
D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ion.*, **2002**, 148, 405-416.
- BAD2008
R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 1278-1319.
- BEN2012
K. Ben-Kamel, N. Amdouni, A. Mauger, C.M. Julien, *J. Alloys Compd.*, **2012**, 528, 91-98.
- BHA2015
M.D. Bhatt, C. O'Dwyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 4799-4844.
- BI2016
Y. Bi, T. Wang, M. Liu, R. Du, W. Yang, Z. Liu, Z. Peng, Y. Liu, D. Wang, X. Sund, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 19233-19237.
- BOH2007
C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, **2008**.
- BOU2009
A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 18, 4216-4222.
- BRA1997
M.S. Bradley, C. Bratu, *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 553-555.
- BRO1997
A.G. Brolo, D.E. Irish, J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3906-3909.
- BRO1971
M.H. Brooker, J.B. Bates, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4788-4796.
- BUR2005
C.M. Burba, R. Frech, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 15161-15164.

CHE2019	D. Chen, M.A. Mahmoud, J.-H. Wang, G.H. Waller, B. Zhao, C. Qu, M.A. El-Sayed, M. Liu, <i>Nano Lett.</i> , 2019 , 19, 2037-2043.
CHE2011	Z. Chen, H. Zou, X. Zhu, J. Zou, J. Cao, <i>J. Solid State Chem.</i> , 2011 , 184, 1784-1790.
CHE2020	Z. Chen, W. Zhang, Z. Yang, <i>Nanotechnology</i> , 2020 , 31, 012001.
CHO2000	J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, <i>Chem. Mater.</i> , 2000 , 12, 3788-3791.
CHO1994	M.K. Chow, C.F. Zukoski, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 1994 , 165, 97-109.
CHU2005	J.-H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A.M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B.C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, T. Egami, <i>Phys. Rev. B</i> , 2005 , 71, 064410.
CHU2003	O. Chusid, Y. Gofer, H. Gizbar, Y. Vestfrid, E. Levi, D. Aurbach, I. Riech, <i>Adv. Mater.</i> , 2003 , 15, 627-630.
DAN2012	M. Daniel, S. Loridant, <i>J. Raman Spectrosc.</i> , 2012 , 43, 1312-1319.
DED2007	R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, <i>J. Power Sources</i> , 2007 , 174, 462-468.
DIC2002	L.A. Dick, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2002 , 106, 853-860.
DOI2016	T. Doi, R. Masuhara, M. Hashinokuchi, Y. Shimizu, M. Inaba, <i>Electrochim Acta</i> , 2016 , 209, 219-224.
DOK2002	K. Dokko, M. Mohamedi, N. Anzue, T. Itoh, I. Uchida, <i>J. Mater. Chem.</i> , 2002 , 12, 3688-3693.
DUT1992	G. Dutta, A. Manthiram, J.B. Goodenough, J.-C. Grenier, <i>J. Solid State Chem.</i> , 1992 , 96, 123-131.
EDS2004	K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, <i>Electrochim. Acta</i> , 2004 , 50, 397-403.
ENS2006	D. Ensling, <i>Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt</i> , 2006 .
ETA2011	V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, <i>Energy Environ. Sci.</i> , 2011 , 4, 3243-3262.
FER2003	J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, <i>Introductory Raman Spectroscopy</i> , Academic Press, 2003 .
FIL2018	A. Filtschew, <i>Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt</i> , 2018 .
FLE1974	M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 1974 , 26, 163-166.
FLO2004	A.H. Flood, J.F. Stoddart, D.W. Steuerman, J.R. Heath, <i>Science</i> , 2004 , 306, 2055-2056.
FLO2018	E. Flores, P. Novák, E.J. Berg, <i>Front. Energy Res.</i> , 2018 , 6, 82.
FOR1971	B. Fortunato, P. Mirone, G. Fini, <i>Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.</i> , 1971 , 27A, 1917-1927.
FOR2014	

FRE1973	J.D. Forster, S.J. Harris, J.J. Urban, J. Phys. Chem. Lett., 2014 , 5, 2007-2011.
FRE1985	G. Frens, Nat. Phys. Sci., 1973 , 241, 20-22.
GAL2017	PL. Freund, M. Spiro, J. Phys. Chem., 1985 , 89, 1074-1077.
GHA2015	T.A. Galloway, L. Cabo-Fernandez, I.M. Aldous, F. Braga, L.J. Hardwick, Faraday Discuss., 2017 , 205, 469-490.
GIF1999	C. Ghanty, B. Markovsky, E.M. Erickson, M. Talianker, O. Haik, Y. Tal-Yossef, A. Mor, D. Aurbach, J. Lampert, A. Volkov, J.-Y. Shin, A. Garsuch, FF. Chesneau, C. Erk, ChemElectroChem, 2015 2, 1479-1486.
GRA2003	A.D. Gift, J. Ma, K.S. Haber, B.L. McClain, D. Ben-Amotz, J. Raman Spectrosc., 1999 , 30, 757-765.
GRO2005	C. Graf, D.L.J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, Langmuir, 2003 , 19, 6693-6700.
GRO2013	T. Gross, Th. Buhrmester, K.G. Bramnik, N.N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess, Solid State Ion., 2005 , 176, 1193-1199.
GROS2014	T. Gross, L. Giebeler, C. Hess, Rev. Sci. Instrum., 2013 , 84, 073109.
GRO2014	T. Gross, C. Hess, J. Power Sources, 2014 , 256, 220-225.
GUO2017	T. Gross, C. Hess, ECS Trans., 2014 , 63, 137-144.
HAD1988	B. Guo, J.H. Zhao, X.M. Fan, W. Zhang, S. Li, Z.H. Yang, Z.X. Chen, W.X. Zhang, Electrochim. Acta, 2017 , 236, 171-179.
HAM2005	V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov, J. Phys. C: Solid State Phys., 1988 , 21, L199-L201.
HAR2006	C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH, 2005 .
HAU2015	H. Harima, Microelectron. Eng., 2006 , 83, 126-129.
HEB2012	R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, W. Jaegermann, Mater. Sci. Eng. B, 2015 , 192, 3-25.
HEB2015	M. Heber, Bachelor-Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012 .
HEI1984	M. Heber, C. Schilling, T. Gross, C. Hess, MRS Proceedings, 2015 , 1773, 33-40.
HER2004	J. Heinze, Angew. Chem. Int. Ed., 1984 , 23, 831-918.
HON2012	M. Herstedt, D.P. Abraham, J.B. Kerr, K. Edström, Electrochim Acta, 2004 , 49, 5097-5110.
	J. Hong, H.-D. Lim, M. Lee, S.-W. Kim, H. Kim, S.-T. Oh, G.-C. Chung, K. Kang, Chem. Mater., 2012 ,

	24, 2692-2697.
HU2013	M. Hu, X.L. Pang, Z. Zhou, J. Power Sources, 2013 , 237, 229-242.
HY2014	S. Hy, F. Felix, J. Rick, W.-N. Su, B.J. Hwang, J. Am. Chem. Soc., 2014 , 136, 999-1007.
A1995	M. Inaba, Y. Todzuka, H. Yoshida, Y. Grincourt, A. Tasaka, Y. Tomida, Z. Ogumi, Chem. Lett., 1995 , 24, 889-890.
A1997	M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, J. Raman Spectrosc., 1997 , 28, 613-617.
ITO1997	T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, I. Uchida, J. Power Sources, 1997 , 68, 333-337.
JAK2011	P. Jakes, E. Erdem, A. Ozarowski, J. van Tol, R. Buckan, D. Mikhailova, H. Ehrenberg, R.-A. Eichel, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011 , 13, 9344-9352.
JI2007	X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, X. Peng, J. Am. Chem. Soc., 2007 , 129, 13939-13948.
JUL2000	C. Julien, Solid State Ion., 2000 , 136-137, 887-896.
JUL2018	C. Julien, A. Mauger, AIMS Mater. Sci., 2018 , 5, 650-698.
KAT1975	J.E. Katon, M.D. Cohen, Can. J. Chem., 1975 , 53, 1378-1386.
KER2007	M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, R.M. Kostecki, Electrochim. Acta, 2007 , 52, 5422-5429.
KNE2008	J. Kneipp, H.Kneipp, K. Kneipp, Chem. Soc. Rev., 2008 , 37, 1052-1060.
KOB2011	Y. Kobayashi, H. Inose, T. Nakagawa, K. Gonda, M. Takeda, N. Ohuchi, A. Kasuya, J. Coll. Interf. Sci., 2011 , 358, 329-333.
KON2000	K. Kondo, M. Sano, A. Hiwara, T. Omi, M.o Fujita, A. Kuwae, M. Iida, K. Mogi, H. Yokoyama, J. Phys. Chem. B, 2000 , 104, 5040-5044.
KOU1996	N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahashi, L.A. Curtiss, M. Grimsditch, M.-L. Saboungi, J. Mol. Struct., 1996 , 382, 163-169.
KUM2007	S. Kumar, K.S. Gandhi, R. Kumar, Ind. Eng. Chem. Res., 2007 , 46, 3128-3136.
LEE2017	K.-K. Lee, K. Park, H. Lee, Y. Noh, D. Kossowska, K. Kwak, M. Cho, Nat.Comm., 2017 , 8, 14658.
LEE2011	Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I.P. Herman, J. Am. Chem. Soc., 2011 , 133, 12952-12955.
LEI2005	J. Lei, F. McLarnon, R. Kostecki, J. Phys. Chem. B, 2005 , 109, 952-957.
LI2010	J.F. Li, Y.F. Huang, Y. Ding, Z.L. Yang, S.B. Li, X.S. Zhou, F.R. Fan, W. Zhang, Z.Y. Zhou, D.Y. Wu, B.

	Ren, Z.L. Wang, Z.Q. Tian, <i>Nature</i> , 2010 , 464, 392-395.
LI2016	
	S. Li, G. Ma, B. Guo, Z.H. Yang, X.M. Fan, Z.X. Chen, W.X. Zhang, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2016 , 55, 9352-9361.
LI2008	
	X. Li, Y.J. Wei, H. Ehrenberg, F. Du, C.Z. Wang, G. Chen, <i>Solid State Ion.</i> , 2008 , 178, 1969-1974.
LIU2004	
	H.S. Liu, Z.R. Zhang, Z.L. Gong, Y. Yang, <i>Electrochem. Solid-State Lett.</i> , 2004 , 7, A190-A193.
LIU2015	
	W. Liu, P. Oh, X.E. Liu, M.J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, J. Cho, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 2015 , 54, 4440-4457.
LIZ1996	
	L.M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, <i>Langmuir</i> , 1996 , 12, 4329-4335.
LOM2014	
	L. Lombardo, M.A. Navarra, S. Panero, L.A. Medina, A. Matic, J. Hassoun, <i>J. Power Sources</i> , 2014 , 245, 232-235.
LON1977	
	D.A. Long, <i>Raman Spectroscopy</i> , McGraw-Hill Higher Education, 1977 .
LUO2004	
	Y. Luo, W.-B. Cai, X.-K. Xing, D.A. Scherson, <i>Electrochem. Solid-State Lett.</i> , 2004 , 7, E1-E5.
MAS2011	
	W. Massa, <i>Kristallstrukturbestimmung</i> , Vieweg+Teubner-Verlag, 2011 .
MAT2016	
	T. Matsunaga, H. Komatsu, K. Shimoda, T. Minato, M. Yonemura, T. Kamiyama, S. Kobayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Ikuhara, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, <i>Chem. Mater.</i> , 2016 , 28, 4143-4150.
MCC2000	
	R.L. McCreery, <i>Raman Spectroscopy for Chemical Analysis</i> , John Wiley & Sons, 2000 .
MON2017	
	J.L. Montaño-Priede, J.P. Coelho, A. Guerrero-Martinez, O. Peña-Rodriguez, U. Pal, <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2017 , 121, 9543-9551.
MON2016	
	T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, <i>Chem. Rev.</i> , 2016 , 116, 5987-6041.
MOO2010	
	D.J. Moosbauer, <i>Doktorarbeit</i> , Universität Regensburg, 2010 .
MOR1990	
	J. Morales, C. Pérez-Vicente, J.L. Tirado, <i>Mater. Res. Bull.</i> , 1990 , 25, 623-630.
MOR1998	
	M. Morita, Y. Asai, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, <i>J. Chem. Soc., Faraday Trans.</i> , 1998 , 94, 3451-3456.
MUEL2014	
	M.B. Müller, C. Kuttner, T.A.F. König, V.V. Tsukruk, S. Förster, M. Karg, A. Fery, <i>ACS Nano</i> , 2014 , 8, 9410-9421.
NAG1990	
	T. Nagaura, K. Tozawa, <i>Prog. Batt. Solar Cells</i> , 1990 , 9, 209-217.
NIK2007	
	K.M. Nikolowski, <i>Doktorarbeit</i> , Technische Universität Darmstadt, 2007 .
NIT2014	
	D. Nitsche, <i>Doktorarbeit</i> , Technische Universität Darmstadt, 2014 .

NOH1995	T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, J. Power Sources, 1995 , 54, 522-524.
NOV2000	P. Novák, J.-C. Panitz, F. Joho, M. Lanz, R. Imhof, M. Coluccia, J. Power Sources, 2000 , 90, 52-58.
OHZ1993	T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, Electrochim. Acta, 1993 , 38, 1159-1167.
OLS2010	M.A. Olson, Y.Y. Botros, J.F. Stoddart, Pure Appl. Chem., 2010 , 82, 1569-1574.
OZA1994	K. Ozawa, Solid State Ion., 1994 , 69, 212-221.
PAL2009	M.R. Palacin, Chem. Soc. Rev., 2009 , 38, 2565-2575.
PAR1963	E.P. Parry, J. Catal., 1963 , 2, 371-379.
PAX2011	W.F. Paxton, S.L. Kleinman, A.N. Basuray, J.F. Stoddart, R.P. Van Duyne, J Phys. Chem. Lett., 2011 , 2, 1145-1149.
PEC1967	PM. Pechini, US Patent Nr. 3.330.697, 1967 .
PEL2017	E. Peled, S. Menkin, Electrochem. Soc., 2017 , 164, A1703-A1719.
PEN2011	Z. Peng, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D. Graham, J.-M. Tarascon, P.G. Bruce, Angew. Chem. Int. Ed., 2011 , 50, 6351-6355.
RAM1928	C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature, 1928 , 121, 501-502.
RAO2002	K.J. Rao, H. Benqlilou-Moudden, B. Desbat, P. Vinatier, A. Levasseur, J. Solid State Chem. 2002 , 165, 42-47.
REI2006	J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle, Vieweg+Teubner-Verlag, 2006 .
REI1992	J.N. Reimers, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 1992 , 139, 8, 2091-2097.
ROG1984	D.J. Rogers, S.D. Luck, D.E. Irish, D.A. Guzonas, G.F. Atkinson, J. Electroanal. Chem., 1984 , 167, 237-249.
ROU1995	A. Rougier, C. Delmas, A.V. Chadwick, Solid State Commun., 1995 , 94, 123-127.
ROU1996	A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 1996 , 143, 1168-1175.
RUT2015	R.E. Ruther, A.F. Callender, H. Zhou, S.K. Martha, J. Nanda, J. Electrochem. Soc., 2015 , 162, A98-A102.
SAT1997	H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina, I. Uchida, J. Power Sources, 1997 , 68, 540-544.
SCH2018	

SCR2010	C. Schilling, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Hess, J. Phys. Chem. Lett., 2018 , 9, 6593-6598.
SHA2012	B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources, 2010 , 195, 2419-2430.
SME1923	B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne, Mater. Today, 2012 , 15, 16-25.
SMI2005	A. Smekal, Naturwissenschaften, 1923 , 11, 873-875.
SOB2015	E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach, John Wiley & Sons, 2005 .
STA2014	N. Sobel, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2015 .
STI2008	V. Stancovski, S. Badilescu, J. Appl. Electrochem., 2014 , 44, 23-43.
STOE1968	PL. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne, Annu. Rev. Anal. Chem., 2008 , 1, 601-626.
STR1988	W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Coll. Interf. Sci., 1968 , 26, 62-69.
TAN2019	P. Strobel, B. Lambert-Andron, J. Solid State Chem., 1988 , 75, 90-98.
TAS2009	W.J. Tang, Z.X. Chen, F. Xiong, F. Chen, C. Huang, Q. Gao, T.Z. Wang, Z.H. Yang, W.X. Zhang, J. Power Sources, 2019 , 412, 246-254.
TRI2018	K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, J. Electrochem. Soc., 2009 , 156, A1019-A1027.
TUR1951	A.M. Tripathi, W.-N. Su, B.J. Hwang, Chem. Soc. Rev., 2018 , 47, 736-851.
UND1994	J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, Faraday Disc., 1951 , 11, 55-75.
VAN1984	S. Underwood, P. Mulvaney, Langmuir, 1994 , 10, 3427-3430.
VER2010	R.P. Van Duyne, J.P. Haushalter, J. Phys. Chem., 1984 , 88, 2446-2451.
VET2005	P. Verma, P. Maire, P. Novák, Electrochim Acta, 2010 , 55, 6332-6341.
WAL2016	J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, J. Power Sources, 2005 , 147, 269-281.
WAL2017	P. Waleska, Praktikumsskript zum Versuch Raman-Spektroskopie, Technische Universität Darmstadt, 2016 .
WAN2005	P. Waleska, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2017 .
WAN2001	X. Wang, I. Loa, K. Kunc, K. Syassen, M. Amboage, Phys. Rev. B, 2005 , 72, 224102.
WIN1998	Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P.B. Balbuena, J. Am. Chem. Soc., 2001 , 123, 11708-11718.

WU2010	M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, <i>Adv. Mater.</i> , 1998 , 10, 725-763.
XIA2006	Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury, <i>Langmuir</i> , 2010 , 26, 16595-16606.
YAB2003	H. Xia, L. Lu, G. Ceder, <i>J. Power Sources</i> , 2006 , 159, 1422-1427.
YAMA2017	N. Yabuuchi, T. Ohzuku, <i>J. Power Sources</i> , 2003 , 119-121, 171-174.
YAN2018	T. Yamanaka, H. Nakagawa, S. Tsubouchi, Y. Domi, T. Doi, T. Abe, Z. Ogumi, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 2017 , 56, 128002.
YE2008	G. Yang, I.N. Ivanov, R.E. Ruther, R.L. Sacci, V. Subjakova, D.T. Hallinan, J. Nanda, <i>ACS Nano</i> , 2018 , 12, 10159-10170.
YE2011	J. Ye, B. Van de Broek, R. De Palma, W. Libaers, K. Clays, W. Van Roy, G. Borghs, G. Maes, <i>Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.</i> , 2008 , 322, 225-233.
ZHA2010	B. Yellampalle, M. Sluch, S. Asher, B. Lemoff, <i>Proc. SPIE</i> , 2011 , 8018.
ZHA2016	X. Zhang, A. Mauger, Q. Lu, H. Groult, L. Perrigaud, F. Gendron, C.M. Julien, <i>Electrochim. Acta</i> , 2010 , 55, 6440-6449.
	Y. Zhao, D. Yang, H. Hu, L. Chen, Y. Xu, L. Qu, P. Yang, Q. Zhang, <i>Surf. Sci.</i> , 2016 , 648, 313-318.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marcel Michael Heber

Geburtsdatum: 5. Februar 1989

Geburtsort: Darmstadt

Akademischer Werdegang

seit 2015 Promotion - Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Physikalische Chemie

Mai 2015 Abschluss als Master of Science Chemie
Master-Thesis an der Technischen Universität Darmstadt:
Entwicklung spektroskopischer Methoden zur Untersuchung von Li-Ionen-Batterien

2013 - 2015 Studium Master of Science Chemie
an der Technischen Universität Darmstadt
Schwerpunkte: Physikalische, Technische und Theoretische Chemie

März 2013 Abschluss als Bachelor of Science Chemie
Bachelor-Thesis an der Technischen Universität Darmstadt:
Raman-Mikroskopie an Lithium-Ionen-Batterien

2009 - 2013 Studium Bachelor of Science Chemie
an der Technischen Universität Darmstadt

Juni 2008 Allgemeine Hochschulreife
1999 - 2008 Gymnasium Justus-Liebig-Schule Darmstadt

Zivildienst

2008 - 2009 IB Jugendcafé Chillmo

Marcel Michael Heber
Darmstadt, 18. Mai 2020

